ORSAY

N° d'ordre

1555

T H E S E

présentée

à l'Université de PARIS-SUD

Centre d'ORSAY

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Mireille LELEYTER

Sujet de la thèse : *Propriétés électroniques de petits agrégats métalliques. Application à l'émission ionique secondaire.*

Soutenue le : 4 Novembre 1975 devant la Commission d'Examen.

MM.	J. FRIEDEL	Président
	J.P. BOREL	Rapporteur
Mme	G. LEBEGUE-GOUSSELAND	Examinateurs
MM.	R. CASTAING	
	L. SALEM	
	P. JOYES	

O R S A Y

N° d'ordre

T H E S E

présentée

à l'Université de PARIS-SUD

Centre d'ORSAY

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Mireille LELEYTER

Sujet de la thèse : *Propriétés électroniques de petits agrégats métalliques. Application à l'émission ionique secondaire.*

Soutenue le : 4 Novembre 1975 devant la Commission d'Examen.

MM.	J. FRIEDEL	Président
	J.P. BOREL	Rapporteur
Mme	G. LEBEGUE-GOUSSELAND	Examinateurs
MM.	R. CASTAING	
	L. SALEM	
	P. JOYES	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A la mémoire de Balthus,

A mes parents.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548117_0017

Tout marin, pour dompter les vents et les courants,
Met tour à tour le cap sur des points différents,
Et pour mieux arriver, dévie en apparence.

V. Hugo, Melancholia (les Contemplations, III,

Remerciements

Cette étude a été accomplie au Laboratoire de Physique des Solides de l'Université Paris-Sud (centre d'Orsay).

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur le Professeur R. Castaing de m'avoir accueillie dans son laboratoire et de s'être intéressé à l'évolution de ce travail.

J'exprime aussi ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur J. Friedel qui a bien voulu me guider au cours de cette étude et m'aider de ses nombreux conseils.

Je remercie également Messieurs les Professeurs J.P. Borel et L. Salem de l'intérêt qu'ils ont montré pour cette thèse en acceptant de faire partie du jury.

Que Madame le Professeur G. Lebègue à qui je dois ma vocation de Physicienne et qui m'a guidée au long de mes études universitaires trouve ici l'expression de ma très sincère reconnaissance.

Cette étude a été effectuée sous la direction de mon camarade Pierre Joyes qui m'a constamment guidée de ses conseils judicieux au cours de nombreuses discussions. Qu'il sache combien j'ai apprécié de travailler avec lui et qu'il trouve ici l'expression de mon amicale gratitude.

J'exprime aussi ma reconnaissance à Monsieur le Professeur G. Slodzian grâce à qui l'étude expérimentale sur l'analyseur CAMECA a été possible.

Je tiens aussi à remercier Victor Sidis qui a eu la gentillesse et la patience de m'initier aux calculs "ab-initio" et de m'aider à mettre en oeuvre ces très gros programmes.

La partie expérimentale de ce travail doit beaucoup à R. Dennebouy. Qu'il en soit ici remercié ainsi que C. Roques-Carmes qui m'a procuré de nombreux échantillons et M. Chaintreau qui m'a aidée à les préparer.

Que toute l'équipe de l'aile Est, techniciens et chercheurs, soit ici remerciée pour sa gentillesse à mon égard au cours des années que j'ai passées au laboratoire.

Enfin, je tiens à remercier les personnes qui ont pris part à la réalisation matérielle de cette thèse avec gentillesse et compétence: M. Saint-Martin et Mme Tisserand pour l'illustration, Mmes Dufour et Thaissen pour le tirage.

PROPRIETES ELECTRONIQUES DE PETITS AGREGATS METALLIQUES

APPLICATION A L'EMISSION IONIQUE SECONDAIRE

PLAN GENERAL

INTRODUCTION..... 1

CHAPITRE I - TECHNIQUES D'ETUDES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DES PETITS AGREGATS D'ATOMES..... 3

I.1. TECHNIQUES DE PRODUCTION ET D'OBSERVATION DES IONS MOLECULAIRES..... 3

I.1.1. Généralités..... 3

I.1.2. Dispositif expérimental..... 4

I.1.3. Caractéristiques générales des ions polyatomiques..... 7

I.1.4. Autres techniques de production et d'observation des ions moléculaires..... 9

I.2. APPLICATION DE LA METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES A L'ETUDE DES PETITS AGGLOMERATS..... 9

I.2.1. Choix de la méthode..... 9

I.2.2. Hypothèses générales.....11

I.2.3. Développement sur une base de fonctions atomiques ("LCAO"). Calculs ab-initio (couches complètes).....13

I.2.4. Méthode CNDO (semi-empirique).....16

I.2.5. Méthode de Hückel ou des liaisons fortes.....19

I.2.6. Etude des couches ouvertes.....21

I.2.7. Interaction de configurations.....23

I.2.8. Approximation de Hubbard - Ecriture des hamiltoniens en seconde quantification.....24

I.3. RAPPROCHEMENT ENTRE LES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET THEORIQUES.....26
I.3.1. Liaison entre les intensités mesurées en E.I.S. et les caractéristiques des agrégats..26
I.3.2. Modèles décrivant l'émission d'amas.....30

CHAPITRE II - Eléments du groupe I.....38

II.1. INTRODUCTION.....38

II.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....39
II.2.1. Métaux nobles (Cu,Ag).....39
II.2.2. Chrome (amas de moins de 5 atomes).....40
II.2.3. Hydrogène.....42
II.2.4. Alcalins.....42

II.3. APPLICATION DE LA METHODE DE HÜCKEL AUX AGREGATS DE CUIVRE ET D'ARGENT.....46
II.3.1. Généralités - Calcul avec les seuls électrons s.....46
II.3.2. Autres calculs sur le cuivre.....47
II.3.3. Mise en oeuvre de la méthode de Hückel.....
II.3.4. Rappel des résultats de Baetzold sur l'argent.....58
II.3.5. Conclusion - Application au chrome.....61

II.4. AGGLOMERATS DE METAUX ALCALINS (Li, Na).....63
II.4.1. Mise en oeuvre du calcul CNDO.....63
II.4.2. Résultats.....66
II.4.3. Conclusion de l'étude des amas alcalins.....77

II.5. ETUDE AB-INITIO DE Cu_2 ET Cu_2^+.....78
II.5.1. But de ce calcul.....78
II.5.2. Description du calcul.....78
II.5.3. Résultats.....81

II.6. CONCLUSION DU CHAPITRE II.....88

CHAPITRE III - ELEMENTS DES GROUPES II ET III.....89

III.1. INTRODUCTION.....89

III.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....90

III.2.1. Groupe II-A et 1ère série de transition....90

III.2.2. Aluminium (groupe III-B).....91

III.2.3. Bombardement ionique de composés.....93

III.2.4. Conclusion.....98

III.3. ETUDE THEORIQUE DES AGREGATS D'ELEMENTS DES GROUPES II ET III.....98

III.3.1. Eléments à 2 électrons externes (Be,Mg) ($n \leq 5$).....99

III.3.2. Cas de l'aluminium et des agrégats hétéronucléaires.....100

III.3.3. Conclusion de l'étude par le modèle de Hückel simple.....109

III.3.4. Hybridation s-p dans les chaînes de béryllium.....110

III.4. ETUDE AB-INITIO DE QUELQUES CONFIGURATIONS DE Al_2^-, Al_2 ET Al_2^+.....121

III.4.1. Présentation des calculs.....121

III.4.2. Résultats des calculs SCF.....125

III.4.3. Interaction de configurations (base III)..128

III.4.4. Dissociation des divers états.....129

III.4.5. Comparaison à l'expérience - Conclusion...137

III.5. CONCLUSION DU CHAPITRE III.....139

CHAPITRE IV - ELEMENTS DU GROUPE IV-B.....142

IV.1. INTRODUCTION ET RESULTATS EXPERIMENTAUX.....142

IV.1.1. Généralités.....142

IV.1.2. Résultats expérimentaux.....143

IV.2. MODELE DE HÜCKEL MODIFIE (INTRODUCTION D'UNE HYBRIDATION).....145

IV.2.1. Généralités.....145

IV.2.2. Modèle de Hückel avec hybridation de type sp^ν.....147

IV.2.3. Résultats.....151

IV.3. UTILISATION DES METHODES SEMI-EMPIRIQUES CNDO.....157
IV.3.1. Agglomérats C_n.....157
IV.3.2. Agrégats C_nH.....159
IV.4. CONCLUSION DU CHAPITRE IV.....160

CHAPITRE V - APPLICATION DE METHODES DE CALCUL DE PHYSIQUE DES SOLIDES A L'ETUDE DE PROPRIETES DES AMAS D'ATOMES.161
V.1. INTRODUCTION.....161
V.2. SPECTRE DE NIVEAUX D'IONS MOLECULAIRES A LA LIMITE DES FORTES ENERGIES INTRA-ATOMIQUES DE CORRELATION.....162
V.2.1. Méthode de calcul du spectre de niveaux d'énergie.....162
V.2.2. Résultats pour les ions X_3^+, X_4^+, X_6^+ et M_4^+....163
V.2.3. Discussion des résultats.....164
V.2.4. Passage dans l'approximation Hartree-Fock du cas U = 0 au cas U = ∞ pour une chaîne linéaire d'atomes.....166
V.2.5. Calcul de susceptibilités magnétiques.....167
V.2.6. Conclusion de l'étude U = ∞.....169
V.3. METHODE DES DEVELOPPEMENTS EN MOMENTS.....170
V.3.1. Présentation de la méthode.....170
V.3.2. Détermination des énergies E_i et des poids ω_i à partir des moments.....172
V.3.3. Utilisation de la méthode des moments pour la détermination de la géométrie la plus stable d'un amas.....173
V.3.4. Evolution avec le nombre d'atomes de l'énergie de cohésion.....175
V.3.5. Application aux calculs d'énergie électronique pour U ∿ ∞.....176
V.4. CONCLUSION DU CHAPITRE V.....181

CONCLUSION GENERALE.....182

APPENDICE I.....186

APPENDICE II.....191

APPENDICE III.....196

BIBLIOGRAPHIE

o o
o

INTRODUCTION

La structure électronique des métaux n'a jusqu'à présent été étudiée que pour l'atome ou le solide, mais pas pour les molécules de petite dimension. En effet, aucune des expériences habituelles conduites sur ces éléments ne permettrait de supposer qu'un rôle important fût joué par les petits amas. On s'est aperçu depuis peu que ces derniers intervenaient dans un assez grand nombre de domaines et des résultats expérimentaux ainsi que des tentatives d'interprétation théorique de publication récente sont maintenant disponibles.

Les agglomérats d'atomes se situent donc dans un domaine nouveau de la Physique, charnière entre la Physique atomique et la Physique des solides où beaucoup de méthodes sont à créer de toute pièce ou à adapter, tant du point de vue expérimental que théorique. Si l'on se place en particulier de ce dernier point de vue, on comprend le dilemme du théoricien pris entre deux modes d'étude radicalement opposés : les traitements ab-initio de la Physique atomique ou moléculaire, aux performances remarquables pour les amas très petits tels que les molécules diatomiques, mais nécessitant des temps de calcul de plus en plus importants sur des ordinateurs très puissants pour les agrégats plus gros, ou les théories générales développées en Physique des solides, valables pour un très grand nombre d'atomes. En fait, dans ce travail, nous nous appuierons sur ces deux procédés extrêmes, également utiles.

Notre travail comporte aussi une part expérimentale constituée par l'étude par spectrographie de masse des ions moléculaires secondaires émis par des cibles solides soumises à un bombardement ionique primaire. Nous interprétons les spectres très caractéristiques obtenus en étudiant la liaison chimique dans les agglomérats de divers éléments. Résultats expérimentaux et interpréta-

tions feront l'objet des quatre premiers chapitres. Le dernier chapitre sera consacré à l'étude théorique d'agglomérats non encore observés.

Détaillons maintenant le contenu des divers chapitres. Le premier sera une introduction en trois points :

- description de la technique expérimentale,

- présentation de la méthode de Hückel qui est une approximation de la méthode des orbitales moléculaires couramment utilisée en Physique moléculaire et dénommée aussi approximation des liaisons fortes en Physique des solides.

- exposé sur la façon dont seront utilisés les résultats expérimentaux. En effet, nous ne remonterons pas exactement par le calcul aux intensités mesurées, mais à diverses constantes physiques de l'agglomérat dont cette intensité dépend directement. A cette occasion, un rappel sera fait sur les mécanismes d'émission des amas.

Dans les trois chapitres suivants, nous donnons les résultats expérimentaux et nos interprétations dans l'ordre suivant :

- Chapitre II : groupes I-A et I-B ; on présentera ici, outre les calculs Hückel, un calcul ab-initio sur Cu_2.

- Chapitre III : groupes II et III, alliages entre éléments des divers groupes (I avec II) et (I avec III) ; on exposera aussi un calcul ab-initio sur Al_2.

- Chapitre IV : groupe IV-B.

Le chapitre V sera consacré d'une part à l'étude d'agglomérats magnétiques où le terme de corrélation intra-atomique est très élevé : $U >> \beta$ (β : intégrale de transfert), ce qui interdit tout usage de l'approximation de Hückel, et d'autre part à une extension de la méthode des moments à la détermination de la stabilité relative de diverses géométries d'agrégats finis ($\sim$ 50 atomes).

o o
o

CHAPITRE 1

TECHNIQUES D'ETUDES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DES PETITS AGREGATS D'ATOMES

Le présent chapitre constitue une introduction générale aux méthodes de production et d'étude des petits agglomérats d'atomes, au cours de laquelle seront développées :

- dans une première partie, la technique expérimentale de l'émission ionique secondaire (E.I.S.) ainsi que les propriétés essentielles des ions moléculaires produits,

- dans une deuxième partie, les principales méthodes de calcul usitées en Physique moléculaire qui nous permettront dans les chapitres suivants d'obtenir des constantes physiques des amas d'atomes,

- enfin, dans une troisième partie, les relations que l'on pourra établir entre les résultats des expériences et des calculs, grâce notamment aux conclusions des principaux mécanismes de l'émission ionique secondaire élaborés jusqu'à présent.

I.1. TECHNIQUES DE PRODUCTION ET OBSERVATION DES IONS MOLECULAIRES

I.1.1. Généralités

Lorsqu'un faisceau d'ions primaires de gaz rare tombe sur un échantillon conducteur d'un élément X, on observe plusieurs types d'émissions secondaires caractéristiques de la cible :

- des électrons,

- des atomes neutres en grande abondance ($\sim$ 3 à 5 par ion incident),

- des ions monoatomiques, simplement ou multiplement chargés, X^+, X^-, X^{m+} ($\sim 10^{-3}$ à 10^{-4} ion X^+ par atome neutre arraché),

- des ions moléculaires de n atomes, X_n^+ ou X_n^-.

Lorsque la cible comporte plusieurs éléments (cas des alliages par exemple), les ions secondaires émis devraient permettre d'identifier ses divers constituants sur un spectre de masses. Or les ions moléculaires peuvent associer dans un agglomérat hétéronucléaire des atomes des différents éléments de la cible, entre eux ou avec des impuretés présentes dans le gaz résiduel de l'appareil (oxygène, azote, argon, vapeur d'eau ou hydrocarbures), et leur présence gêne l'analyse de l'échantillon en compliquant et en brouillant le spectre de masses par des "interférences" qui font apparaître aux mêmes masses une superposition d'ions différents. Ce brouillage rend donc délicate jusqu'à présent une analyse quantitative de la cible.

Cependant, à côté de cet inconvénient, est rapidement apparu un avantage. Les spectres de masses des ions polyatomiques présentent souvent en effet des particularités intéressantes. Citons comme exemple typique le fait que, pour un certain nombre d'éléments, les intensités $I(X_n^+)$ ou $I(X_n^-)$ des ions secondaires montrent des alternances avec renforcement systématique pour n impair (Cu_n^+, Li_n^+) ou pour n pair (C_n^-, Si_n^+, Ge_n^+) (figure I-1 : spectre des ions C_n^-).

Il a semblé dès lors intéressant de comprendre ces faits expérimentaux et d'étudier de manière systématique les propriétés présentées par les spectres de masses. En outre, les particularités des petits amas d'atomes peuvent donner une première idée sur la formation de la liaison métallique dans le solide.

I.1.2. Dispositif expérimental

Rappelons tout d'abord le processus d'observation des ions moléculaires par émission secondaire[1,2].

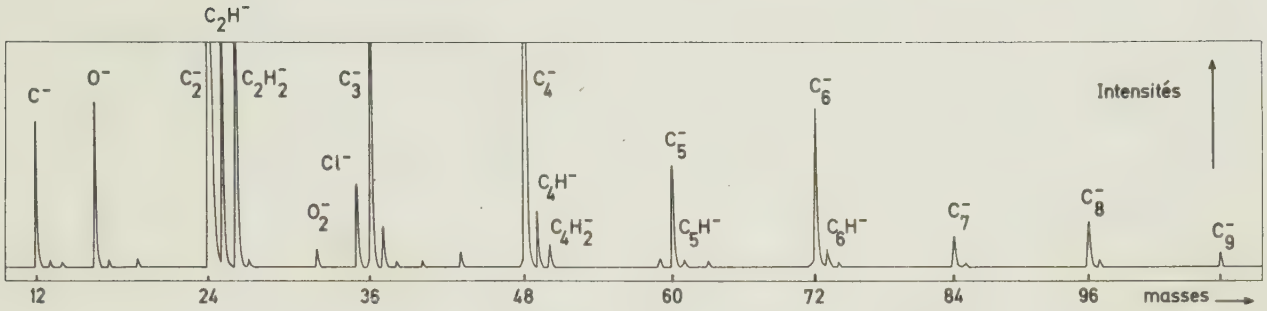


Fig. I-1 : Spectre d'ions moléculaires négatifs d'une cible de graphite.

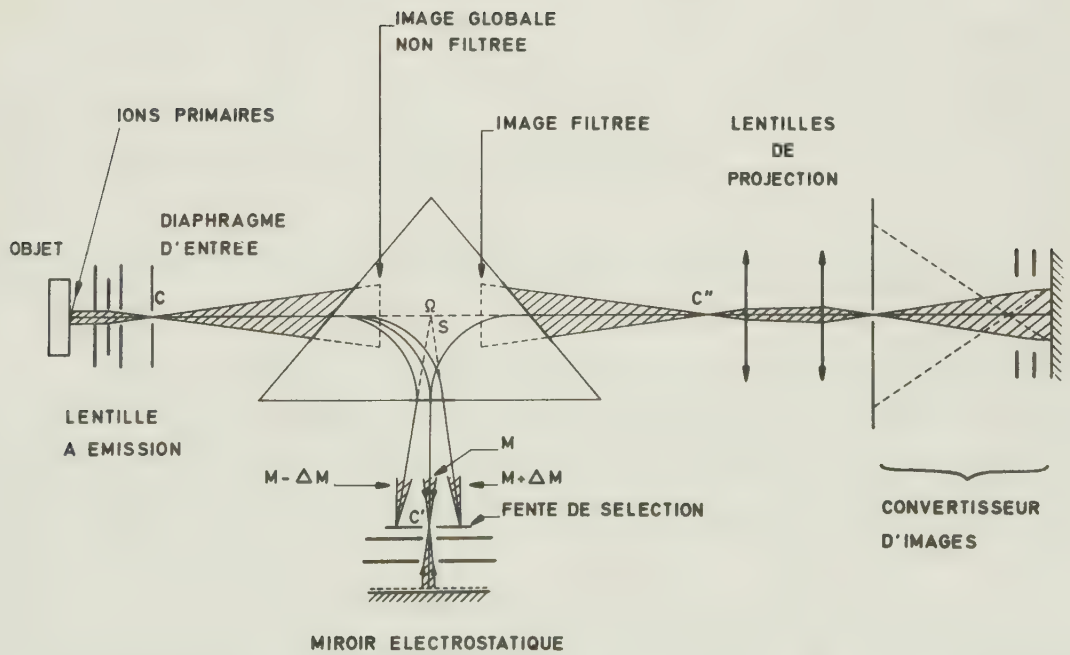


Fig. I-2 : Principe du microanalyseur ionique.

I.1.2.1. Microanalyseur ionique

Un faisceau d'ions Ar^+ de 6,5 keV, d'une densité d'environ 50 µA par mm^2, tombe sur une cible conductrice formée par l'échantillon massif qui sert de cathode à une lentille électrostatique à émission*. A mesure que la cible est bombardée, elle est progressivement rongée et sa surface, rapidement renouvelée, ne présente guère de contamination dans un vide de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} Torr.

Les ions secondaires, arrachés par le bombardement, sont accélérés par un champ électrique extracteur (haute tension de 3,8 à 4,5 kV suivant les expériences) et focalisés par la lentille à émission (figure I-2). Le faisceau d'ions ainsi formé traverse le système analyseur composé d'un double prisme magnétique associé à un miroir électrostatique. Il y subit une première déviation à angle droit, puis une réflexion sur le miroir ; ensuite, une deuxième déviation à 90° ramène l'axe moyen du faisceau émergent dans le prolongement de l'axe moyen du faisceau incident. Les ions secondaires, filtrés en masses et en quantités de mouvement par le prisme, en énergies par le miroir électrostatique, sont alors recueillis dans un cylindre de Faraday ou un photomultiplicateur connecté à un enregistreur.

I.1.2.2. Spectre et identification des ions secondaires

Le balayage du champ magnétique de l'électro-aimant permet d'obtenir l'enregistrement continu du spectre des ions secondaires par défilement des masses jusqu'à une valeur maximum de m/e de l'ordre de 300. La résolution en masses de l'analyseur ionique est d'environ 500.

---

*Cette disposition exige que la surface de l'échantillon soit parfaitement polie ; elle constitue en effet une surface équipotentielle de la lentille à émission, et le moindre accident de la surface, en créant une déformation de l'équipotentielle, donc du champ électrique local, perturbe l'uniformité du bombardement de la cible et le début de la trajectoire des ions secondaires, donc leur collection par l'analyseur, et peut ainsi être une cause d'erreur dans les mesures des intensités des ions secondaires.

Sur l'enregistrement d'un spectre, on peut en général identifier les ions moléculaires à l'aide de leurs distributions isotopiques calculées au moyen d'une loi de probabilités à partir des rapports isotopiques des éléments[3]. L'intensité totale $I(X_n^+)$ ou $I(X_n^-)$ d'un agrégat X_n^+ ou X_n^- est déduite de celle du pic le plus élevé d'après le poids de ce dernier dans la distribution isotopique.

I.1.2.3. Remarque : rôle du miroir électrostatique (filtrage en énergie

Comme nous allons le voir un peu plus loin (§ I.1.3.), les ions secondaires obtenus par bombardement ionique présentent une certaine dispersion énergétique. Dans le prisme magnétique, lors de la première traversée, la même trajectoire peut être empruntée par des ions de masses et d'énergies différentes[2]. C'est là que le miroir électrostatique intervient en jouant le rôle d'un filtre d'énergies "passe-bas". En effet, les ions rapides rencontrant le miroir après la première déviation sont éliminés du faisceau car ils ne sont pas freinés suffisamment par le champ électrostatique retardateur du miroir et viennent frapper l'électrode de contre-champ (cathode). Au contraire, les ions plus lents sont réfléchis sur des équipotentielles situées en avant de cette électrode, puis renvoyés dans le prisme magnétique et peuvent poursuivre leur trajet.

Il est alors facile de voir qu'en jouant sur le potentiel de la cathode du miroir, on peut faire varier l'énergie maximum permise des ions secondaires transmis par le système de filtrage, donc la largeur de la bande passante en énergie de l'appareil (énergies comprises entre 0 et $\sim$ 20 eV dans nos expériences), et que ce dispositif peut ainsi servir à obtenir des courbes de distribution énergétique des ions secondaires[4,5] (méthode de contre-champ).

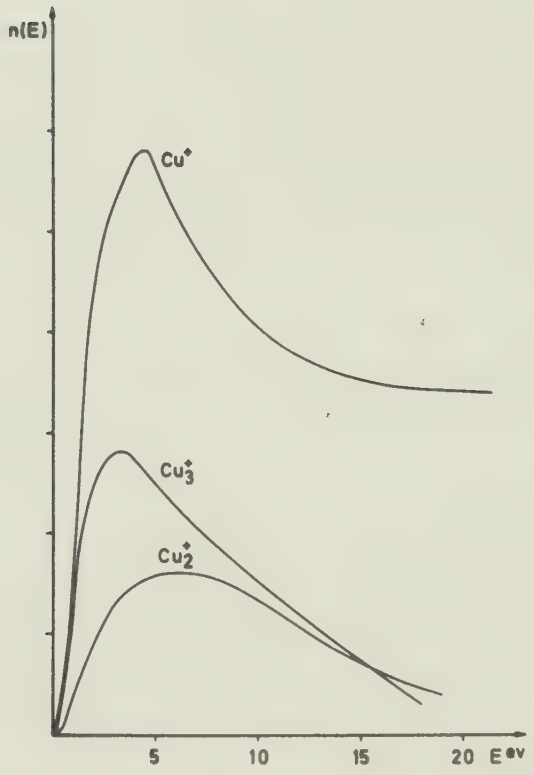


Fig. I-3 : Distributions énergétiques des ions Cu^+, Cu_2^+ et Cu_3^+ (réf. 4).

élément	$E_{1/2}$ (eV) X^+	X_2^+	X_3^+	X_4^+	ions primaires
W	600	40	25	18	Xe^+ 150 keV (a)
Al	19	12	–	–	Ar^+ 40 keV (b)
Mn	86	24	–	–	
Co	20	9	–	–	

Tableau T.I.1 : Demi-largeurs des courbes de distributions énergétiques des ions secondaires.

(a) : réf. (8)

(b) : réf. (6)

I.1.3. Caractéristiques générales des ions polyatomiques

Nous allons rappeler ici les données essentielles concernant leurs distributions énergétiques et spatiales.

I.1.3.1. Distributions énergétiques

Diverses études ont été menées sur les distributions énergétiques des ions polyatomiques[4,5,6,7,8]. Leur conclusion générale est que les ions polyatomiques ont une dispersion beaucoup plus faible que les ions monoatomiques et que cette distribution est d'autant plus concentrée vers les basses énergies que la taille de l'agrégat est plus grande. En particulier, l'émission des polyatomiques au-delà de 15 eV devient très réduite (figure I-3)[4].

Pour illustrer ce comportement général, nous pouvons faire appel aux mesures comparées des demi-largeurs $E_{1/2}$ des courbes de distributions énergétiques des ions mono- et polyatomiques de divers éléments. Cette grandeur permet en effet à elle seule de caractériser l'étalement en énergie des courbes d'intensités des ions secondaires. Le résultat (tableau T.I.1) apparaît ainsi nettement, en particulier pour les ions secondaires émis par le tungstène[8].

Remarque I : influence de l'énergie initiale des ions secondaires

On peut noter à ce propos, l'importance du rôle joué par la largeur de la bande passante en énergie de l'appareil utilisé et par sa position dans le spectre d'énergies sur les résultats d'expériences relatives aux ions polyatomiques. En effet, au paragraphe précédent, nous avons précisé que le système de collection du microanalyseur ne recueille essentiellement que les ions de basse énergie ($\lesssim$ 20 eV). Or, on ne voit apparaître les effets caractéristiques cités en I.1.1., par exemple le fait que $I(Cu_3^+) > I(Cu_2^+)$, que lorsque les mesures d'intensités sont faites sur ces ions "lents". Si elles sont effectuées dans un autre domaine d'énergies, si par exemple la bande passante est située au-

delà de 40 ou 50 eV, ce classement des intensités de Cu_2^+ et Cu_3^+ disparaît comme on peut le déduire de la figure I-3[4] où l'on a, dès que l'énergie dépasse 20 eV, $I(Cu_2^+) > I(Cu_3^+)$ et disparition de l'alternance. Cette remarque nous servira ultérieurement (§ I.3.2.2.2.) pour juger de la validité de modèles proposés pour l'émission d'amas d'atomes.

Remarque 2 : aspect des distributions énergétiques

Il est intéressant en outre de préciser davantage l'allure de la variation avec l'énergie des intensités $I(X_n^+)$. Elle est différente suivant la gamme d'énergies envisagée. Ainsi, dans le domaine 15-150 eV, on observe une variation à peu près exponentielle de $I(X_n^+)$ (en l'occurrence $I(W_n^+)$)[8] avec l'énergie. Pour des ions plus rapides (150 à 1250 eV), les spectres d'énergie des ions W^+, W_2^+ et W_3^+ montrent une variation en E^{-p_j} (p_j constante)[8]. Cette remarque sera utilisée pour étudier le comportement asymptotique des distributions d'ions dans un modèle d'émission d'agglomérats (§ I.3.2.2.2.)[9].

I.1.3.2. Distributions angulaires

Une autre propriété importante des ions moléculaires, source de renseignements sur leur mode d'émission, est la dépendance angulaire des intensités $I(X_n^+)$ lorsqu'on bombarde un monocristal : on observe un renforcement dans les directions denses du cristal (directions de "focussons")[5,8,10]. En outre, l'étude des ions W_n^+ éjectés par un bombardement d'ions primaires Ar^+ de 150 keV[8] montre que l'effet directionnel est d'autant plus marqué que la taille de l'ion augmente (mesures sur les ions W^+ à W_4^+) et que son énergie initiale est plus élevée (effet plus notable par exemple sur des ions de 60 eV que sur des ions de 30 eV).

Ces résultats se révèleront des arguments utiles pour étayer les mécanismes possibles d'émission envisagés dans la troisième partie de ce chapitre.

Méthode	ΔE (eV)	nature du spectromètre	courant ionique	Monoatomiques charges −1 0 +1	Polyatomiques
Evaporation (a)	10^{-1}	S.F.	constant	− TI I	TI
Ionisation thermique (b)	10^{-1}	S.F.	"	I TI I	f
E.H.D. (c)	≤10	S.F.	"	f	TI
Ionisation par laser	10	S.F./D.F.	pulsé	− TI I	f
E.I.S. (d)	10^{+1}	D.F.	constant	I TI I	M
Etincelle à fréquence radio	10^{+3}	D.F.	pulsé	M TI I	M

Tableau T.I.2 : Méthodes de production des amas d'atomes (réf. 11).

S.F. simple focalisation; D.F. double focalisation (angles et énergies), obligatoire dès que la distribution énergétique a une largeur supérieure à 10 eV.

Intensité des ions : TI = très intense, I = intense, M = moyen, f = faible.

(a) Evaporation : on ionise le matériau évaporé (neutre en général) par bombardement avec des électrons d'énergie connue.

(b) Ionisation thermique = ionisation de Saha-Langmuir sur des surfaces chaudes.

(c) E.H.D. = Electrohydrodynamique (réf. 48) : méthode récente dont les caractéristiques (par exemple ΔE ou les divers types de produits émis) sont encore mal connues. Elle a l'avantage de fournir des spectres d'ions polyatomiques (formés par effet de champ dans un champ électrostatique très intense) à partir de métaux ou d'alliages à l'état liquide, ce qui est intéressant pour les éléments à bas point de fusion (gallium, indium ou alliages très fusibles).

(d) E.I.S. = bombardement ionique; une variante de cette méthode a permis à Oechsner et coll. (réf. 44) d'étudier les agrégats neutres, en particulier des éléments I-B (Cu, Ag, Au) et des éléments de transition, en les ionisant par bombardement dans un plasma dense à haute fréquence et basse pression.

I.1.4. Autres techniques de production et d'observation des ions moléculaires

Nous allons à présent mentionner succinctement divers autres moyens d'obtenir des agglomérats polyatomiques, dont nous citerons les résultats au cours de ce travail à titre de complément des expériences d'émission ionique secondaire. Nous résumons ces principaux modes expérimentaux dans le tableau T.I.2 où nous précisons entre autres pour chacun l'ordre de grandeur ΔE (eV) de la dispersion énergétique des ions secondaires et l'importance relative des divers types d'ions obtenus (mono- ou polyatomiques, positifs ou négatifs)[11].

Notre étude expérimentale dans la suite de ce travail sera de rechercher de manière systématique quels éléments peuvent donner naissance à des particularités dans leur émission secondaire, par exemple des alternances suivant la parité du nombre d'atomes n de l'amas X_n. A l'appui de nos résultats, nous utiliserons principalement, comme nous le verrons par la suite, les données de spectrométrie de masses de sources à étincelles[12,13,14,15] et à évaporation[16,17,18,19].

Toutefois, avant d'envisager d'établir un lien entre les spectres obtenus et la structure électronique des amas correspondants, nous allons rappeler les principales méthodes de calcul empruntées à la Physique moléculaire que nous aurons à utiliser par la suite.

I.2. ETUDE THEORIQUE DES AGREGATS D'ATOMES. METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES (O.M.)

I.2.1. Choix de la méthode

Les agrégats d'atomes de dimensions finies se caractérisent par un spectre discret de niveaux d'énergie ("effet de taille" quantique) et c'est la connaissance de ce dernier qui

permet de calculer toutes leurs propriétés physiques. Le problème préliminaire à résoudre est donc de déterminer le spectre de niveaux et l'énergie des agrégats. Pour cela on peut procéder de deux manières différentes.

On peut par exemple se donner a priori une certaine disposition des niveaux dans l'échelle des énergies. C'est la méthode adoptée par plusieurs auteurs[20,21] qui ont supposé une répartition au hasard de ces niveaux et ont ensuite déduit par des calculs de Mécanique statistique des propriétés électroniques des agrégats telles que leur capacité calorifique ou leur susceptibilité paramagnétique. Signalons qu'en liaison avec ces calculs, des expériences de RPE et de RMN ont été réalisées sur des plaquettes[22] ou des agrégats plus compacts de lithium[23,24] et qu'elles ont confirmé le caractère discret du spectre de niveaux. En outre seuls les agrégats à nombre impair d'électrons sont accessibles dans ce type d'expériences. Notons qu'on rencontre également une différence de comportement dans le moment magnétique de petits agrégats d'indium suivant la parité de leur nombre d'électrons (expériences de Meier et Wyder[25]) : présence d'un paramagnétisme de spin pour les amas à nombre impair d'électrons, d'où l'apparition d'une saturation de l'aimantation pour les champs magnétiques élevés, alors que l'aimantation des amas "pairs" est une fonction pratiquement linéaire du champ magnétique appliqué. Cette remarque nous sera utile dans la troisième partie du présent chapitre.

La deuxième manière de procéder, qui est celle que nous emploierons, est de calculer complètement le spectre de niveaux des agrégats observés (qui sont d'ailleurs de taille bien inférieure ($n \lesssim 10$) à ceux rencontrés dans les expériences de RPE ($n \sim 300$)), ainsi que les constantes physiques que l'on peut en déduire. La technique de calcul qui semble se prêter le mieux à ce dessein vu la taille des agrégats est la méthode des orbitales moléculaires dont nous allons à présent rappeler les grandes lignes. Nous exposerons aussi à l'occasion quelques types de calculs approchés déduits de cette méthode fondamentale : l'approximation "semi-empirique" CNDO et la méthode de Hückel ou des "liaisons fortes".

I.2.2. Hypothèses générales de la méthode des orbitales moléculaires

I.2.2.1. Séparation des mouvements des noyaux et des électrons

Toute molécule, ensemble de noyaux et d'électrons, est décrite par un hamiltonien $\mathcal{H}_T$ dépendant des coordonnées de tous les noyaux et de tous les électrons. Comme les noyaux ont une masse bien supérieure à celle des électrons, leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons. On peut alors fractionner l'hamiltonien total $\mathcal{H}_T$ en deux parties et considérer seulement le mouvement des électrons dans le champ de noyaux pratiquement fixes. Ceci constitue l'approximation de Born-Oppenheimer ou approximation adiabatique.

L'hamiltonien des électrons se met sous la forme :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 - e^2 \sum_{P,i} \frac{Z_P}{r_{P,i}} + e^2 \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \qquad \text{(I.1)}$$

où le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons (indice i), le deuxième, l'attraction des électrons par les noyaux P de charge Z_P ($r_{P,i}$ désigne la distance électron i-noyau P), et le troisième la répulsion des électrons entre eux, terme diélectronique à la différence des deux premiers (r_{ij} est la distance entre les électrons i et j).

Lorsque l'on a obtenu l'énergie E des électrons à l'aide de H pour une position donnée des noyaux, on ajoute, pour trouver l'énergie totale $\mathcal{E}$, la quantité

$$D_c = \frac{e^2}{2} \sum_{\substack{P,Q \\ P\neq Q}} \frac{Z_{PQ}}{R_{PQ}} \qquad \text{(I.2)}$$

représentant la répulsion coulombienne des noyaux entre eux. L'énergie totale est alors

$$\mathcal{E} = E + D_c \qquad \text{(I.3)}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger conduisant à l'énergie E n'étant pas possible, on est amené à en chercher des solutions approchées par une méthode variationnelle[26,27,28].

I.2.2.2 Approximation de Hartree-Fock

Elle consiste à écrire la fonction d'onde

$$\Psi(1,2,\ldots,i,\ldots,N)$$

des N électrons du système comme une combinaison linéaire antisymétrique de produits d'orbitales de spin à un électron $\psi_i\sigma$, c'est-à-dire comme un déterminant (ou plusieurs comme nous le verrons plus loin) du type

$$\Psi(1,2,\ldots,i,\ldots,N) = \mathcal{N}\ \text{dét.}\Big|\underbrace{\psi_1(1)\overset{\alpha}{\underset{\beta}{\text{ou}}}u(1)\ldots\psi_i(i)\overset{\alpha}{\underset{\beta}{\text{ou}}}u(i)\ldots}_{\text{N termes}}\Big| \tag{I.4}$$

où $\mathcal{N}$ est un facteur de normalisation. A l'aide de (I.4) on calcule

$$E = \langle\Psi|H|\Psi\rangle \tag{I.5}$$

que l'on cherche à rendre stationnaire pour toutes les variation $\delta\psi_i$. On doit effectuer en fait la recherche d'un minimum lié car tout en minimisant (I.5), on doit satisfaire aux conditions de normalisation

$$\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij} \tag{I.6}$$

I.2.2.3. Cas particulier des "couches complètes"

Si on suppose maintenant que, pour chaque ψ_i, il y a deux directions de spins possibles et que toutes les couches "i" sont complètes (N=2m), le calcul variationnel permet d'obtenir l'équation de Fock[27,28] :

$$F\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \qquad i = 1,2,\ldots,m \tag{I.7}$$

équation où, en fait, l'opérateur de Fock F s'exprime lui-même à partir des ψ_i. Nous verrons plus loin le cas des "couches ouvertes".

I.2.3. Développement sur une base de fonctions atomiques ("LCAO"). Calculs "ab-initio" (couches complètes) (Hartree-Fock)

Pour obtenir explicitement les valeurs propres ε_i et les fonctions propres ψ_i de la matrice de Fock, le procédé le plus habituellement employé consiste à développer les ψ_i sur une base de fonctions d'onde atomique ϕ_μ :

$$\psi_i = \sum_\mu c_{i\mu}\phi_\mu \qquad \text{(I.8)}$$

L'opérateur de Fock s'exprime alors en fonction des coefficients $c_{i\mu}$ devenus les paramètres à déterminer par la méthode variationnelle, et d'intégrales mono- ou diélectroniques entre fonctions ϕ_μ. Les valeurs propres de (I.7) sont en fait les racines de l'équation séculaire :

$$\text{dét}\left|F_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu}\right| = 0 \qquad \text{(I.9)}$$

où $$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(i)\phi_\nu(i)d\tau_i$$

est l'intégrale de recouvrement entre les orbitales ϕ_μ et ϕ_ν.

Un traitement itératif de (I.7) est alors possible : on fixe d'abord un jeu initial de coefficients $c_{i\mu}$, c'est-à-dire de fonctions d'essai ψ_i ; on résoud l'équation (I.7) ce qui redonne un autre jeu de $c_{i\mu}$, et l'opération est répétée jusqu'à ce que la différence entre deux jeux successifs devienne inférieure à une limite donnée.

Les coefficients $c_{i\mu}$ interviennent également dans l'expression d'une grandeur que nous allons à présent introduire et qui joue un rôle important dans ce type de calcul, l'indice de liaison $P_{\mu\nu}$ défini de manière très générale par[28] :

(I.10) $$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i \text{ occupés}} c^*_{i\mu} c_{i\nu}$$

Sa signification physique est simple : il sert à caractériser la densité électronique apportée par les 2 orbitales atomiques ϕ_μ et ϕ_ν.

En effet, calculons la densité de charge électronique $\rho(\vec{R})$ en un point de coordonnées $\vec{R}$ par rapport au système d'axes utilisé. C'est simplement la valeur moyenne de l'opérateur à un électron $\delta(\vec{R} - \vec{r})$, soit :

$$\rho(\vec{R}) = \langle \Psi | \delta(\vec{R} - \vec{r}) | \Psi \rangle$$

où Ψ est la fonction déterminantale (I.4). Par suite des propriétés des déterminants de Slater et de l'orthonormalité des fonctions ψ_i, on arrive à :

$$\rho(\vec{R}) = 2 \sum_{i \text{ occupés}} \psi^*_i(\vec{R}) \psi_i(\vec{R})$$

où le facteur 2 exprime simplement qu'il y a deux électrons dans chaque orbitale moléculaire ψ_i occupée. En utilisant (I.8) et la définition (I.10), $\rho(\vec{R})$ s'écrit :

$$\rho(\vec{R}) = 2 \sum_{i \text{ occ.}} \{ \sum_{\mu\nu} c^*_{i\mu} c_{i\nu} \phi_\mu(\vec{R}) \phi_\nu(\vec{R}) \}$$

$$= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(\vec{R}) \phi_\nu(\vec{R})$$

L'intégration de $\rho(\vec{R})$ sur tout $\vec{R}$ conduit au nombre total N=2m d'électrons du système, soit :

(I.10)' $$N = 2m = \int \rho(\vec{R}) dR = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \int \phi_\mu(\vec{R}) \phi_\nu(\vec{R}) d\vec{R} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} .$$

A partir de la relation (I.10)', on peut faire une "analyse de population" en décomposant la distribution des charges électroniques en ses diverses contributions. Un terme tel que $P_{\mu\nu} S_{\mu\mu}$ peut en effet être considéré comme la population électronique

contenue dans la zone de recouvrement de la distribution atomique $\phi_\mu\phi_\nu$; un terme diagonal $P_{\mu\mu}S_{\mu\mu}$ peut être associé aux charges électroniques nettes résidant dans l'orbitale ϕ_μ. Cette dernière grandeur nous servira au chapitre II (§ II.4.2.5.3.) dans l'étude des oscillations de charges dans les chaînes de lithium. Enfin, les termes non diagonaux tels que $P_{\mu\nu}S_{\mu\nu}$ avec ϕ_μ et ϕ_ν centrées sur des atomes différents donnent des indications précieuses sur les contributions à la liaison entre atomes. La matrice des éléments $P_{\mu\nu}$ est par suite des remarques précédentes connue sous le nom de "matrice densité".

I.2.3.1. Choix de la base des ϕ_μ

Le problème le plus important qui se pose dans ce type de calcul est de choisir la base de fonctions atomiques la mieux adaptée possible. On sait en effet que les fonctions d'essai ψ_i doivent, tout en étant suffisamment simples pour ne pas trop alourdir les calculs, avoir un domaine de variation assez vaste pour que la solution à laquelle elles conduisent soit suffisamment proche de la solution exacte. Plus la base des ϕ_μ sera étendue et les $c_{i\mu}$ nombreux, plus grande sera la flexibilité des fonctions d'essai et plus la valeur obtenue pour l'énergie sera proche de la valeur exacte[26].

On ne peut cependant pas prendre une base trop importante car les temps de calcul augmentent très rapidement avec le nombre des ϕ_μ (approximativement avec le cube de ce nombre). Il faudra donc choisir de perdre un peu en précision sur la solution cherchée de manière à conserver un temps de calcul-machine raisonnable (ceci pourra expliquer certaines imperfections de nos résultats). Dans ce travail, nous avons utilisé des bases de quelques dizaines de fonctions d'onde (32 pour Cu_2, 50 pour Al_2).

I.2.3.2. Orbitales de Slater

Précisons à présent le type de fonctions ϕ_μ employé. Dans le cas des molécules diatomiques, les fonctions ϕ_μ sont généralement des orbitales de Slater complexes (STO) centrées sur chacun

des atomes :

$$\phi_\mu = (2\zeta_\mu)^{n_\mu+\frac{1}{2}}\{(2n_\mu)!\}^{-\frac{1}{2}}\, r^{n_\mu-1}\, e^{-\zeta_\mu r}\, Y_{\ell_\mu m_\mu}(\theta,\phi) \qquad (I.11)$$

où les $Y_{\ell_\mu m_\mu}(\theta,\phi)$ sont les harmoniques sphériques, et n_μ, ℓ_μ, m_μ les nombres quantiques déterminant l'orbitale atomique ϕ_μ. Chaque fonction ϕ_μ est caractérisée par son exposant ζ_μ qui influe sur le caractère plus ou moins diffus de l'orbitale autour du noyau. Ainsi, un exposant ζ_μ élevé correspond à une orbitale très concentrée sur le noyau (cas des orbitales atomiques représentant les couches profondes de l'atome), tandis qu'un exposant voisin de 1 ou inférieur à 1 correspond à une orbitale beaucoup plus diffuse, c'est-à-dire dont la partie radiale conserve une valeur encore non négligeable pour une distance r relativement grande (cas des orbitales les plus externes).

En pratique, les calculs qui viennent d'être décrits, appelés calculs "ab-initio", se déroulent en deux étapes : calcul des intégrales - calcul self consistent. Ils doivent, à cause de leur longueur, être effectués sur ordinateur.

Il existe aussi des méthodes d'approximation à la technique précédente. Nous allons décrire certaines d'entre elles brièvement.

I.2.4. Méthode "CNDO" (semi-empirique)[28]

Les hypothèses faites sont de plusieurs ordres :

- On ne tient compte que des électrons de liaison. Les électrons plus internes sont supposés appartenir au coeur de l'atome et écranter le potentiel du noyau. Chaque coeur P présente donc un potentiel de type coulombien $V_P = Z_P/r$ où Z_P est le nombre d'électrons de liaison de l'élément P.

- Le nombre des intégrales diélectroniques à calculer est réduit par la formule :

(I.12) $$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \phi_\mu(1)\phi_\nu(1)\frac{1}{r_{12}}\phi_\lambda(2)\phi_\sigma(2)d\tau_1 d\tau_2 = (\mu\mu|\lambda\lambda)\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}$$

(approximation du "recouvrement différentiel nul"). De plus, pour préserver l'invariance par rotation, on écrit, quels que soient μ sur A et λ sur B :

(I.13) $$(\mu\mu|\lambda\lambda) = \gamma_{AB}$$

c'est-à-dire que les intégrales de ce type ne dépendent que de la nature des atomes A et B auxquels appartiennent ϕ_μ et ϕ_λ, mais non des orbitales elles-mêmes. γ_{AB} représente ainsi une répulsion électrostatique entre un électron situé sur l'atome A et un électron situé sur l'atome B.

- Trois types de termes monoélectroniques $h_{\mu\nu}$ avec :

$$h_{\mu\nu} = \langle\mu|h|\nu\rangle = \langle\mu| -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \sum_{P=A,B,..} V_P|\nu\rangle ,$$

peuvent apparaître.

a) $h_{\mu\mu}$ (μ centré sur A)*. On peut écrire :

(I.14)
$$h_{\mu\mu} = \langle\mu| -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - V_A|\mu\rangle - \sum_{P\neq A}\langle\mu|V_P|\mu\rangle$$
$$= U_{\mu\mu} - \sum_{P\neq A}\langle\mu|V_P|\mu\rangle$$

b) $h_{\mu\nu}$ avec μ et ν centrés sur A. Avec la même décomposition, on pourra écrire :

(I.15) $$h_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{P\neq A}\langle\mu|V_P|\nu\rangle$$

c) $h_{\mu\nu}$ avec μ sur A et ν sur B.

(I.16) $$h_{\mu\nu} = \langle\mu| -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - V_A - V_B|\nu\rangle - \sum_{P\neq A \text{ et } B}\langle\mu|V_P|\nu\rangle$$

---

* Nous utiliserons indifféremment les notations ϕ_μ ou $|\mu\rangle$ pour désigner les orbitales atomiques.

On suppose que pour (I.14) et (I.15) on a :

(I.17) $$\langle\mu|V_{P=B}|\nu\rangle = \delta_{\mu\nu}\langle\mu|V_B|\nu\rangle$$

De plus, pour préserver l'invariance par rotation, on posera l'intégrale (I.17) égale à V_{AB} quel que soit μ sur A. Pour (I.16), on supposera que l'on peut écrire :

(I.18) $$\langle\mu|-\frac{1}{2}\nabla^2 - V_A - V_B|\nu\rangle = \beta^{\circ}_{AB}S_{\mu\nu}$$

Seules les intégrales $S_{\mu\nu}$ (intégrales de recouvrement), V_{AB} et γ_{AB} restent alors à calculer. Par ailleurs, les quantités $U_{\mu\mu}$ et β°_{AB} sont introduites comme paramètres dans le calcul. La signification physique de $U_{\mu\mu}$ est claire, c'est une constante atomique qui, dans le cas où les ϕ_μ sont des fonctions propres de l'hamiltonien

(I.19) $$-\frac{1}{2}\nabla^2 - V_A$$

est strictement égale à l'énergie propre correspondante. Enfin, les termes $U_{\mu\nu}$ et $\sum_{P\neq A,B}\langle\mu|V_P|\nu\rangle$ sont négligés. Ceci aussi est raisonnable : $U_{\mu\nu}$ est strictement nul si ϕ_μ et ϕ_ν sont fonctions propres orthogonales de l'hamiltonien (I.19) et les intégrales de la somme précédente sont à trois centres, donc d'un ordre de grandeur inférieur aux intégrales S entre proches voisins.

Grâce à ces simplifications*, l'obtention des éléments de l'opérateur de Fock est grandement facilitée. Comme pour la méthod "ab-initio", le calcul est self-consistent.

---

*Pople[28] a mis au point pour les éléments de la première ligne du tableau périodique une version un peu modifiée, l'approximation INDO, qui, partant des mêmes hypothèses simplificatrices que la version CNDO, inclut en outre certains termes d'échange, uniquement dans les termes monoatomiques et permet ainsi, à la différence de CNDO, de rendre compte de la séparation des états provenant de la même configuration (en particulier entre triplets et singulets).

Et en fait, c'est de cette variante un peu plus sophistiqué du programme CNDO que nous diposions pour les éléments tels que Li Be ou C. Néanmoins, dans la suite de ce travail, nous conserverons la dénomination plus générale et plus usuelle de CNDO, la variante INDO n'ayant aucune influence sur l'interprétation de nos résultat

I.2.5. Méthode de Hückel ou des liaisons fortes[29,30]

La méthode de Hückel se situe à un ordre d'approximation supérieur à celui de la méthode CNDO. D'une manière générale, on peut dire que c'est une technique "à un électron" où l'on suppose que chaque électron se meut dans un potentiel moyen V(r) censé représenter à la fois l'attraction des noyaux et la répulsion des autres électrons. L'hamiltonien initial (I.1) devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V(i) = \sum_i H_{eff}(i) \qquad \text{(I.20)}$$

$H_{eff}(i)$ est l'opérateur monoélectronique équivalent à l'opérateur de Fock des paragraphes précédents. Après décomposition sur une base de fonctions atomiques ϕ_μ, les fonctions propres sont données par la résolution de l'équation séculaire, analogue à (I.7) :

$$\sum_\nu \left[(H_{eff})_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}\right] c_{\nu i} = 0 \ , \qquad \mu = 1,2,... \qquad \text{(I.21)}$$

Comme le potentiel V(i) est mal connu, on ne cherche généralement pas à évaluer avec précision les éléments de matrice $(H_{eff})_{\mu\nu}$, et l'on se contente de les traiter comme des paramètres. Ainsi, par exemple dans le cas d'un système à une seule fonction ϕ_μ par atome, on écrira :

$$(H_{eff})_{\mu\mu} = \alpha \qquad \text{(I.22)}$$

$$(H_{eff})_{\mu\nu} \begin{cases} = \beta \text{ si } \mu \text{ et } \nu \text{ sont voisins } (\mu = \nu \pm 1) \\ = 0 \text{ dans les autres cas.} \end{cases} \qquad \text{(I.23)}$$

On suppose de plus que $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$.

L'équation séculaire (I.21) est alors de forme simple et peut s'écrire directement par le seul examen de la géométrie de la molécule : la matrice de H_{eff} comportera la grandeur α sur la diagonale principale et β comme terme non-diagonal chaque fois qu'il y a une liaison. Nous verrons au chapitre II que de nombreuses propriétés peuvent s'expliquer sans qu'il soit nécessaire

d'expliciter ces constantes. Nous serons aussi amenés à modifier les conventions précédentes pour rendre compte des atomes à deux niveaux externes (Aluminium, chapitre III) et des orbitales hybridées (Béryllium, chapitre III et éléments du groupe IV-B, chapitre IV).

Précisons dès à présent comment nous pourrons employer cette méthode au cours des chapitres suivants.

A partir des niveaux d'énergie à un électron de l'agrégat de n atomes étudié, fournis par l'équation séculaire (I.21), on évalue une énergie électronique totale $E_e(n)$ en fonction des β. Pour obtenir la partie électronique $D_e(n)$ de l'énergie gagnée dans le rapprochement des atomes, on doit soustraire l'énergie des constituants atomiques infiniment séparés. Pour un amas neutre de n atomes par exemple, on a :

$$D_e(n) = E_e(n) - n\,E_{at} \qquad (I.24)$$

où E_{at} est l'énergie électronique de l'atome isolé.

L'hamiltonien (I.1) décrivant les seuls électrons, on ne tient pas compte dans cette méthode de l'énergie de répulsion entre noyaux $D_c(n)$. En outre, on ne prend pas clairement en considération les forces de corrélation diélectroniques. Au premier abord, il semblerait donc qu'on ne puisse pas déterminer complètement l'énergie de liaison totale D(n) définie par :

$$D(n) = D_e(n) + D_c(n)\ . \qquad (I.25)$$

Cependant, on peut remarquer que lorsqu'il s'agit de fonctions atomiques de type s (éléments hydrogénoïdes par exemple), les densités $|\phi_s^2|$ sont à symétrie sphérique. En première approximation, on peut donc supposer que toutes les distributions de charges aussi bien celles des coeurs positifs que celles des électrons de valence, ont aussi la symétrie sphérique (négligeant ainsi les déformations induites par la présence des autres atomes). Comme les interactions sont de type coulombien, une distribution sphérique est équivalente à une charge ponctuelle de même valeur placée en

son centre. L'interaction d'un coeur positif P^+ de charge +1 ua avec la distribution électronique correspondant à un électron ν, centrée sur un autre noyau Q, se traduit en première approximation par l'apparition d'un terme

$$\frac{1}{r_{PQ}}$$

par couple d'atomes P et Q. De même la répulsion coulombienne des deux noyaux P^+ et Q^+ donne également le terme

$$\frac{1}{r_{PQ}}$$

par couple d'atomes PQ, mais affecté d'un signe opposé. Par suite, les deux types d'interaction se compensent exactement[31] et l'énergie de liaison électronique $D_e(n)$ donne effectivement dans ce cas l'énergie de liaison de l'agrégat.

Dans le cas d'éléments non-hydrogénoïdes, par exemple les éléments IV-B, où les fonctions d'onde les mieux adaptées au calcul sont des hybrides qui pointent fortement dans une direction déterminée et n'ont donc plus la symétrie sphérique, nous ne pourrons appliquer la méthode de Hückel que de façon comparative (puisqu'il faudra tenir compte du terme $D_c(n)$ mal connu), en particulier pour déterminer la forme la plus stable d'un amas de n atomes. Cependant, grâce à quelques règles simples que nous préciserons lors de l'étude détaillée de ces éléments (chapitre IV), nous pourrons malgré tout en déduire des résultats très significatifs et suffisants dans la plupart des cas pour interpréter correctement les données expérimentales.

I.2.6. Etude des couches ouvertes

Contrairement à ce que l'on a supposé jusqu'ici, dans certains systèmes, tous les niveaux susceptibles d'accueillir deux électrons de spins opposés ne sont pas complets. Deux types de procédés sont utilisés.

I.2.6.1. Solution de Roothaan[32]

On prend pour fonction d'onde Ψ une combinaison linéaire de déterminants, fonctions propres de S^2, qui représente une configuration comportant à la fois des couches complètes et ouvertes. Par exemple, dans le cas d'une seule couche ouverte, la recherche du minimum lié de $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$ donne deux équations :

- l'une pour les couches complètes :

$$F_c\psi_a = \varepsilon_a\psi_a \quad \text{(I.26)}$$

- l'autre pour la couche ouverte :

$$F_o\psi_b = \varepsilon_b\psi_b \quad \text{(I.27)}$$

où F_c et F_o dépendent à la fois de ψ_a et ψ_b. Ces opérateurs fournissent des orbitales occupées qui sont bien orthogonales entre elles car, dans le calcul variationnel, on impose la condition d'orthonormalité entre tous les ψ occupés, mais les orbitales virtuelles données par F_c ne sont pas orthogonales à celles données par F_o.

I.2.6.2. Utilisation d'un déterminant non restreint ("unrestricted Hartree-Fock")[28]

On peut aussi se servir d'un déterminant comportant N_α électrons de spin α et N_β électrons de spin β, où contrairement au cas précédent, à chaque direction de spin est associée une fonction d'onde d'espace différente*. On voit qu'on aura ici approximativement deux fois plus de paramètres variationnels pour un même nombre d'électrons. Le calcul variationnel permet d'arriver à deux opérateurs de Fock,

*Ce concept est quelquefois mentionné dans la littérature[33] sous les initiales DODS, "different orbitals for different spins", alors que la technique du § I.2.6.1. correspond au concept IODS, "identical orbitals for different spins".

- l'un pour α :

$$F^{\alpha}\psi_i^{\alpha} = \varepsilon_i^{\alpha}\psi_i^{\alpha}$$

- l'autre pour β :

$$F^{\beta}\psi_i^{\beta} = \varepsilon_i^{\beta}\psi_i^{\beta}$$

et l'orthogonalité entre les ψ_i^{α} et ψ_i^{β} est automatiquement respectée à cause de l'orthogonalité de spin. Cependant, le défaut de cette méthode est que si le déterminant utilisé est bien une fonction propre de S_z, il ne l'est pas en général de S^2.

I.2.7. Interaction de configurations

Le problème soulevé au paragraphe I.2.2. qui consiste à représenter le mieux possible une fonction propre $|\Psi\rangle$ de H peut maintenant être repris. Le calcul variationnel précédent mené avec une seule configuration, disons $|\Psi_1\rangle$, est imparfait en raison de la base utilisée qui est forcément limitée. Il existe un moyen de l'améliorer, c'est de développer $|\Psi\rangle$ sur une base de configurations $|\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle, .. |\Psi_i\rangle, ...$

Cette démarche n'est pas indispensable lorsqu'on est au voisinage du minimum de la courbe d'énergie potentielle de $|\Psi\rangle$[27] où l'on verra que le plus stable des $|\Psi_i\rangle$ est nettement prépondérant ; par contre, elle le devient si on veut obtenir des courbes significatives pour $R \to \infty$. On sait en effet que la méthode des orbitales moléculaires ne convient plus dès que la distance interatomique R devient un peu grande devant la distance d'équilibre R_e ; en général, une seule configuration donne, quend $R \to \infty$, une somme de déterminants atomiques qui représente un mélange de configurations atomiques neutres et ionisées (cf. § II.5.3.4.). Si l'on veut obtenir l'énergie de dissociation dans la "réaction" $X_2 \to 2X$, l'introduction de l'interaction de plusieurs configurations s'impose.

Comme plus haut, les coefficients de la projection de sur les $|\Psi_i>$ seront donnés par la diagonalisation de la matrice dont les éléments sont :

$$<\Psi_i|H|\Psi_j>$$

Ces calculs seront détaillés dans le cas de Cu_2 (état $^1\Sigma_g^+$) où l'on s'est limité à l'interaction de deux configurations. Pour Al_2, le nombre de configurations à faire interagir est plus élevé et nous nous contenterons de les expliciter sans détailler les éléments de matrice qui, d'ailleurs ont été calculés automatiquement dans le nouveau programme utilisé (ALCHEMY[34]).

I.2.8. Approximation de Hubbard - Ecriture des hamiltoniens en seconde quantification

L'hamiltonien général, dans l'approximation Hartree-Fock, s'écrit en seconde quantification :

$$(I.28)\quad H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c^+_{k\sigma} c_{k\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ k'_1 k'_2}} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} (k_1 k_2 | \tfrac{1}{r} | k'_1 k'_2) c^+_{k_1\sigma_1} c^+_{k_2\sigma_2} c_{k'_2\sigma_2} c_{k'_1\sigma_1}$$

où ε_k et $c^+_{k\sigma} c_{k\sigma} = n_{k\sigma}$ désignent respectivement l'énergie et l'occupation du niveau à un électron "k". Le deuxième terme représente l'interaction coulombienne.

Considérons un système à un seul niveau par atome ; alors, dans les hypothèses "LCAO", $c^+_{k\sigma}$ s'écrit comme une somme d'opérateurs $c^+_{\mu\sigma}$ de création d'un électron sur le site :

$$c^+_{k\sigma} = \sum_{\mu} \mathscr{C}^*_{k\mu} c^+_{\mu\sigma} \quad .$$

L'hamiltonien précédent (I.28) devient :

$$H = \sum_{\mu\sigma\nu} T_{\mu\nu} c^+_{\mu\sigma} c_{\nu\sigma}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\eta} \sum_{\sigma_1\sigma_2} (\mu\nu|\tfrac{1}{r}|\lambda\eta) \mathscr{C}^*_{k_1\mu} \mathscr{C}^*_{k_2\nu} \mathscr{C}_{k'_2\lambda} \mathscr{C}_{k'_1\eta} c^+_{\mu\sigma_1} c^+_{\nu\sigma_2} c_{\lambda\sigma_1} c_{\eta\sigma_2}$$

où $$T_{\mu\nu} = \sum_k \varepsilon_k \mathscr{C}^*_{k\mu} \mathscr{C}_{k\nu} \ .$$

L'approximation de Hubbard[35], qui sera utilisée au chapitre V, consiste à ne conserver que les intégrales intra-atomiques :

$$(\mu\nu|\frac{1}{r}|\lambda\eta) = U\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\eta}\delta_{\mu\lambda}$$

ce qui permet d'arriver à la forme suivante :

.29) $$H = \sum_{\mu\nu\sigma} T_{\mu\nu} c^+_{\mu\sigma} c_{\nu\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{\mu\sigma} n_{\mu\sigma} n_{\mu-\sigma}$$

Des méthodes présentées dans ce chapitre, nous utiliserons essentiellement l'approximation de Hückel. Les autres techniques, ab-initio ou CNDO, ne serviront que d'appoint pour étayer certaines approximations ou vérifier un calcul de type Hückel. Par ailleurs, dans le chapitre V, nous étendrons aux amas d'atomes des modes de calcul issus des théories plus spécifiques de la Physique des solides (méthode de développements en moments par exemple) et nous étudierons l'effet du terme U de l'hamiltonien (I.29) sur les propriétés des amas. Il nous a semblé bon d'introduire ici la plupart des techniques utilisées, même si elles le sont peu dans la suite, pour que l'on puisse juger aisément de la façon dont elles sont liées les unes aux autres.

I.3. RAPPROCHEMENT ENTRE LES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET THEORIQUES

I.3.1. Liaison entre les intensités mesurées en E.I.S. et les caractéristiques moléculaires

I.3.1.1. Généralités

Nous avons signalé au début de ce chapitre que pour certains éléments (Cu, Ag) les courbes d'intensités $I(X_n^+$ ou $X_n^-)$ en fonction de n présentent un aspect en dents de scie très caractéristique. La première idée qui vient alors à l'esprit est évidemment de chercher à établir un parallèle entre ces variations des intensités, c'est-à-dire des fréquences relatives d'émission des ions, en fonction de leur nombre d'atomes, et certaines de leurs propriétés intrinsèques directement calculables.

Or les techniques de calcul que nous venons de rappeler conduisent toutes, à partir d'approximations plus ou moins importantes, à une évaluation de certaines constantes physiques des agrégats (en particulier leur énergie de liaison) qui ne sont pas directement accessibles à la mesure au cours des expériences. Nous ne remonterons donc pas par le calcul à la grandeur mesurée, mais nous déterminerons les propriétés électroniques des agrégats sans chercherà les introduire dans un mécanisme de l'émission secondaire. Ensuite, nous relierons les caractéristiques calculées aux intensités I mesurées en utilisant des règles logiques vérifiées par l'ensemble des comparaisons expérience-théorie qui seront rapportées au cours de ce travail. On contrôlera par ailleurs la validité de ces règles en les comparant aux conclusions de modèles proposés récemment pour décrire l'émission secondaire des amas.

I.3.1.2. Règles de correspondance

Qualitativement, on peut prévoir que deux caractères essentiels vont régir l'émission des paquets d'atomes :

- d'une part, la stabilité des amas émis (nous préciserons d'ailleurs un peu plus loin à quelle grandeur physique elle correspond),

- d'autre part, les conditions de mise en mouvement de l'agglomérat émis. On conçoit en effet que, pour qu'ils quittent la cible ensemble avec une probabilité notable, les constituants d'un amas doivent être situés à la surface de la cible à proximité les uns des autres et recevoir au cours des cascades de chocs, sensiblement la même impulsion.

Tous ces facteurs sont difficiles à prendre en compte dans un modèle. On peut cependant prévoir que, dans le cas d'agrégats homonucléaires X_n^+ ou X_n^- émis à partir d'une cible X, la condition de similitude des impulsions reçues va se manifester par une diminution de la probabilité d'émission des gros amas et ceci d'une façon monotone à mesure que la taille de l'agrégat s'accroît. Nous pouvons alors introduire une fonction $f_X(n)$* à définir pour chaque élément X, monotone croissante et en déduire les intensités corrigées $I_c(X_n^+)$ (ou les intensités relatives corrigées $I_{rc}(X_n^+)$) par :

I.30) $$I_c(X_n^+) = f_X(n).I(X_n^+) \quad (\text{ou } I_{rc}(X_n^+) = f_X(n).I(X_n^+)/I(X^+))$$

et une relation analogue pour les ions négatifs. La fonction $f_X(n)$, introduite simplement dans un souci de clarté, ne fait que traduire la difficulté qu'il y a à transmettre à chacun des atomes de l'agrégat l'impulsion convenable.

---

*Nous verrons au chapitre II qu'une telle fonction correctrice a déjà été introduite par Hortig et Müller[36] pour décrire l'émission des ions Ag_n^-. Ces auteurs ont déterminé à partir de l'intensité mesurée $I(Ag_n^-)$ une intensité corrigée

$$I_c(Ag_n^-) = n^3.I(Ag_n^-)$$

ou de manière plus générale

$$I_c(n) = n^{\alpha}.I(n)$$

le coefficient α étant choisi de telle sorte que l'intensité corrigée reste de l'ordre de l'unité quel que soit n. C'est ainsi que pour les ions Cs_n^+ (figure II-5[37]), nous prendrons $\alpha = 2,2765$.

Partant de cette remarque, on voit que, dans le cas où les intensités mesurées présentent des caractéristiques marquées telles que courbe $I(X_n^+)$ en dents de scie avec maximums secondaires survenant pour une certaine parité de n, peu importe la forme analytique exacte que revêt cette condition, le phénomène d'alternance observé sur les $I(X_n^+)$ reflète un phénomène d'alternance sur le premier facteur mentionné plus haut, c'est-à-dire sur la stabilité des agrégats.

Nous pouvons dès lors énoncer la règle suivante :

I) Parmi les ions comportant un nombre d'atomes voisins, les ions moléculaires les plus intenses dans le spectre d'un élément sont précisément les plus stables.

Compte tenu de cette règle qualitative, si l'on compare le comportement des intensités $I(Cu_n^+)$ par exemple, à la structure électronique externe des ions Cu_n^+ (un électron s de valence par atome), on peut en déduire que :

II) Les ions moléculaires à nombre pair d'électrons de valence (donc à couches fermées : ici les ions $Cu_{2k\pm1}^+$) sont plus stables que les ions à nombre impair d'électrons (donc avec une couche ouverte contenant un électron non apparié : ici les ions Cu_{2k}^+).

Nous avions déjà indiqué au § I.2.1. l'importance de la parité du nombre d'électrons à propos des expériences de RPE sur des agrégats de lithium ou d'indium[22,23,24,25]. Il sera donc intéressant de vérifier si cette règle théorique (II), tirée des expériences d'E.I.S., est encore valable pour des éléments autres que le cuivre. Cela constituera le but des diverses expériences rapportées dans la suite de ce travail. Et nous verrons d'ailleurs que la règle (II) donne effectivement une bonne interprétation qualitative du comportement des agrégats d'éléments I, II, III et même des ions hétéronucléaires. Les éléments IV-B qui semblent exceptionnellement ne pas se conformer à la règle (II) pourront entrer encore dans le cadre de cette règle si l'on tient compte de la dégénérescence des orbitales π, mais ceci exige une étude théorique détaillée qui fera l'objet du chapitre IV.

Précisons à présent ce qu'il faut entendre par stabilité des agrégats. La règle (I) peut se traduire concrètement de la

manière suivante :

(I') Les $I_c(X_n^+)$ se classent en fonction de n dans le même ordre que les énergies de dissociation par atome des ions considérés et les intensités $I_c(X_n^-)$ dans le même ordre que les affinités électroniques $AE(X_n)$ des agrégats correspondants.

La stabilité (donc l'émission) des ions négatifs, semble en effet d'une manière générale d'après les calculs, plutôt régie, comme nous le verrons dans la suite, par $AE(X_n)$ que par l'énergie de dissociation par atome des ions négatifs eux-mêmes. Par contre, dans le cas des ions positifs, nous aurons l'occasion de constater que les énergies d'ionisation donnent parfois des variations contraires aux résultats expérimentaux, d'où le choix de la règle (I'). Dans le cas particulier d'une comparaison de la stabilité de deux ions de même n, mais de charges différentes (cas de Al_2^- et Al_2^+ au § III.4.), on pourra vérifier que les intensités $I_{rc}(X_n^+)$ et $I_{rc}(X_n^-)$ se classent dans le même ordre que les énergies de dissociation correspondantes $D(X_n^+)$ et $D(X_n^-)$.

Remarquons par ailleurs que la fonction $f_X(n)$ introduite en (I.30) n'intervient pas directement dans nos comparaisons puisque les variations d'intensités sont très brusques, souvent en dents de scie, et que notre modèle approché ne nous permet de rendre compte que de sautes rapides des énergies de liaison quand n varie d'une unité. Par exemple, dans le cas du cuivre, on a $I(Cu_3^+) > I(Cu_2^+)$; peu importe alors la valeur exacte de $[f_{Cu}(3)/f_{Cu}(2)] > 1$ puisqu'on a forcément, d'après notre règle :

$$\frac{D(Cu_3^+)}{D(Cu_2^+)} = \frac{f_{Cu}(3)}{f_{Cu}(2)} \cdot \frac{I(Cu_3^+)}{I(Cu_2^+)} > 1$$

La règle (I') trouve un support dans les théories proposées jusqu'à présent pour décrire l'émission d'agrégats.

I.3.2. Modèles décrivant l'émission d'agrégats d'atomes

I.3.2.1. Simulations sur ordinateur

Plusieurs groupes de chercheurs[38,39] s'attachent à comprendre dans quelles circonstances se fait le départ d'amas d'atomes par des calculs sur ordinateur de type "Monte-Carlo", où l'on détermine à chaque instant la position de tous les atomes ($\sim$ 1000) d'un cristal irradié, les conditions d'impact des ions incidents étant prises au hasard.

Dans ce type de calcul, on suit de quelle façon l'énergie cinétique remonte, par les cascades de chocs, vers la surface, et l'on constate que l'évènement "départ de deux atomes ensemble avec des directions sensiblement parallèles" se produit quelques fois[38]. Dans de telles simulations, dès que les directions de départ ne sont plus strictement parallèles, on comprend que la probabilité d'émission dépende de l'énergie de liaison de l' agrégat, en accord avec la règle (I') proposée plus haut. Cependant à notre connaissance, la mise au point des programmes n'est pas encore assez avancée pour permettre de préciser la dépendance exacte des intensités mesurées avec l'énergie de liaison. De ce point de vue, les approches analytiques que nous allons décrire maintenant peuvent être plus pratiques.

I.3.2.2. Approche analytique

I.3.2.2.1. *Départ causé par une seule particule*

Dans le modèle proposé par Joyes[40], la particule diatomique, située à la surface de la cible, reçoit au cours des cascades de collisions provoquées par l'ion incident, l'impact d'un troisième atome. On montre qu'alors la probabilité pour que la particule diatomique, d'énergie de liaison voisine de 1 eV, soit mise en mouvement avec une forte énergie cinétique, de l'ordre de 10 eV sans se rompre, est notable. Ceci rejoint d'ailleurs la conclusion d'un autre calcul effectué sur le système He $\rightarrow N_2^+$[41] dont un des résultat est, conformément à la règle (I'), que la

particule risque d'autant moins de se dissocier que sa stabilité est plus élevée. On n'a cependant pas encore explicité de règle analytique.

I.3.2.2.2. *Départ causé par plusieurs chocs simultanés*

Un autre modèle vient d'être récemment développé par Können et coll.[9] suivant lequel tous les atomes de l'amas reçoivent au cours d'une cascade de chocs, et donc pratiquement en même temps, un impact, l'ensemble se mettant en mouvement sans forcément se dissocier.

La distribution en énergies et en directions de mouvement des impacts individuels pour un polycristal est donnée par la théorie des cascades de chocs[42]* :

$$f_j(E,\vec{u}) = N_j E(E + E_b^{(j)})^{-(p_j+1)} f(\vec{u}) \qquad (I.31)$$

où $E_b^{(j)}$ est l'énergie de liaison de l'atome (j) avec la surface, p_j une constante, N_j un facteur de normalisation et $f(\vec{u})$ la probabilité d'émission par unité d'angle solide dans la direction définie par le vecteur unitaire $\vec{u}$.

Ces auteurs arrivent à l'expression suivante pour la probabilité $W(v,\theta)$ d'émission d'un diatomique dans l'intervalle $d|\vec{v}|d\theta$ où θ est l'angle de la direction d'émission avec la normale :

$$W(v,\theta) = N_1 N_2 M \int_0^{\sqrt{2\mu E_d}} d\zeta.\zeta^2 \int_0^{2\pi} d\psi \int_{-\min(1,m_1 v\cos\theta/\zeta)}^{+\min(1,m_2 v\cos\theta/\zeta)} dz.$$

$$. (m_1 v\cos\theta + \zeta z)(m_2 v\cos\theta - \zeta z) .$$

$$. \{m_1^2 v^2 + \zeta^2 + 2m_1 v\zeta(\sin\theta\sqrt{1-z^2}.\sin\psi + z\cos\theta) + L_1\}^{-(p_1+1)}$$

$$. \{m_2^2 v^2 + \zeta^2 - 2m_2 v\zeta(\sin\theta\sqrt{1-z^2}.\sin\psi + z\cos\theta) + L_2\}^{-(p_2+1)}$$

*$f_j(E,\vec{u})$ est obtenue d'après l'hypothèse que dans la cascade de collisions, la distribution énergétique de l'atome (j) est proportionnelle à E^{-p_j} ainsi qu'on l'a vu au § I.1.3.1.

où E_d est l'énergie de liaison du diatomique, μ sa masse réduite, $M = m_1 + m_2$ sa masse et $L_j = 2m_j E_b^{(j)}$.

Pour v tendant vers l'infini, cette expression se met sous la forme :

$$W(v,\theta) \sim \frac{4\pi}{3} N_1 N_2 M m_1^{-(2p_1+1)} m_2^{-(2p_2+1)} \cdot (2\mu E_d)^{3/2} v^{-2(p_1+p_2+1)} \cos^2\theta \tag{I.32}$$

et pour v tendant vers zéro :

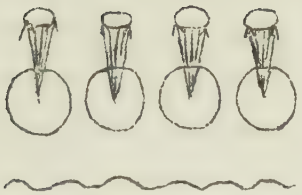
$$W(v,\theta) \sim 2\pi N_1 N_2 M \left[\frac{1}{2}(m_1 m_2^2 + m_1^2 m_2) + \frac{1}{6}(m_1^3 + m_2^3)\right] \cdot (v\cos\theta)^3 \int_0^{\sqrt{2\mu E_d}} d\zeta . \zeta (\zeta^2 + L_1)^{-(p_1+1)} (\zeta^2 + L_2)^{-(p_2+1)} \tag{I.33}$$

Können et coll. montrent aussi d'une manière plus générale, que pour un paquet de n atomes, toujours tel que tous les atomes soient mis en mouvement simultanément, le nombre d'agrégats secondaires émis dans l'intervalle dvdθ lorsque v tend vers l'infini est proportionnel à :

$$v^{-(2p+1)n} f^n(\theta) \left[\int_0^\infty \cdots \int_0^\infty d\varepsilon_{1,1} \cdots d\varepsilon_{1,n-1} \prod_{x=1}^{n-1} \varepsilon_{1,x}^{1/2} h\left[E_d - \sum_{x=1}^{n} \varepsilon_{1,x}\right]\right] \tag{I. 4}$$

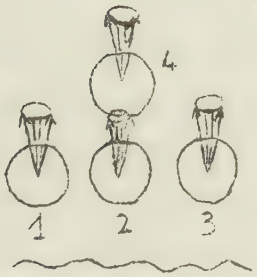
où f(θ) est la distribution angulaire individuelle, E_d l'énergie de liaison de l'agrégat et h la fonction de Heaviside qui traduit simplement le fait que la somme des diverses énergies cinétiques relatives $\varepsilon_{1,x}$ est nécessairement inférieure à E_d.

On remarquera que dans cette théorie, le fait que l'on suppose que tous les atomes partent en même temps avec la même distribution d'impulsions initiales implique que l'amas est situé en surface, comme le représente la figure (I-4a). Ils ne peuvent être disposés comme sur la figure (I-4b) car l'approximation de la simultanéité des impacts est alors erronnée. On sait en particulier que lorsque la direction de l'atome en mouvement (ici



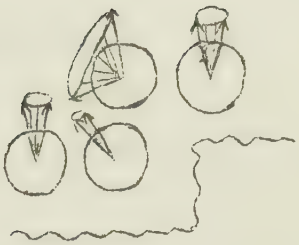
cascades de chocs

I-4a



cascades de chocs

I-4b



cascades de chocs

I-4c

l'atome 2) est colinéaire à l'axe de la liaison (liaison 2-4), cette dernière est souvent détruite[40] et que l'on ne peut transmettre dans ces conditions que des énergies cinétiques nettement inférieures à l'énergie de liaison. La situation (I-4c) n'est pas non plus envisagée dans le calcul car les distributions de mouvement devraient alors être différentes pour les atomes, ce qui favoriserait la rupture des liaisons.

On voit donc qu'il est logique de penser que, lors de son départ, l'amas a tendance à avoir une forme plane et que même s'il se réarrange en vol, les énergies de liaison qui interviendront dans le mécanisme d'émission sont celles de géométries planes. Une remarque d'ordre expérimental qui vient à l'appui de cette hypothèse est celle faite par Laurent[5] à propos de l'émission d'ions Al_n^+ lors de la fusion du métal. Celle-ci ne montre en effet aucune discontinuité sensible (aux erreurs d'expérience près, de l'ordre de 5 %) suivant que le métal est à l'état de monocristal, puis à l'état liquide. Cette observation exclut donc tout effet de "rugosité" de la surface, comme c'est le cas dans les figures (I-4b et c), sur l'émission des paquets d'atomes.

Le modèle de Können et coll. rend assez bien compte en outre des caractéristiques des distributions énergétiques et angulaires des ions polyatomiques rappelées au § I.1.3.. Physiquement, ce succès s'explique. Nous avons vu plus haut que les impulsions individuelles ne doivent pas trop s'écarter les unes des autres. Lorsque l'énergie d'émission croît, cette condition devient de plus en plus restrictive car le moindre écart au

parallélisme des diverses impulsions conduit à des énergies cinétiques suivant l'axe des liaisons aisément supérieures aux énergies de liaison. En conséquence, à la limite des hautes énergies, tous les constituants d'un agglomérat doivent pratiquement partir avec la même impulsion ; les distributions énergétiques et angulaires d'un amas de n atomes seront donc approximativement proportionnelles à

$$\left[f_j(E,\vec{u})\right]^n$$

en conformité avec les termes principaux de l'expression (I.34). Le terme

(I.35) $$v^{-(2p+1)n}$$

de cette expression traduit bien le fait que les distributions énergétiques sont d'autant plus concentrées vers les basses énergies que l'amas est plus gros. Par ailleurs, lors du bombardement de monocristaux, le terme

$$\left[f(\theta)\right]^n$$

de (I.34) favorise bien le contraste des pics de "focussons" pour les gros amas.

Pour notre part, cette approche théorique confirme en outre l'importance de l'énergie de liaison E_d (formules I.32 et 33). Toutefois la dépendance avec les diverses énergies de liaison n'est nette que sur les ions de basse énergie (relation I.33). Il convient à ce propos de faire la remarque suivante. Grâce à la meilleure connaissance ces mécanismes d'émission et en particulier des spectres d'énergie, nous pouvons classer les ions en deux domaines suivant leurs énergies et par suite, suivant leur comportement. Nous avons vu (§ I.1.2.) que pour des énergies supérieures à $\sim$ 20-40 eV, les effets d'alternance mentionnés plus haut sont susceptibles de disparaître. On peut donc se poser la question de savoir comment appliquer la règle (I'). Or, à hautes énergies d'émission, quels que soient le système

d'ions polyatomiques examiné et les importances relatives des énergies de dissociation de ces derniers, la théorie de Können et coll. montre que leurs intensités sont principalement gouvernées par le terme (I.35) et qu'elles seront de plus en plus petites à mesure que le nombre d'atomes croît. Ce domaine d'énergies est donc défavorable à l'application de la règle (I').

A basses énergies d'émission au contraire, ce sont les différentes énergies de dissociation qui régissent les intensités. Les résultats fournis par le microanalyseur, qui ne collecte essentiellement que les ions "lents" d'énergie $\leq$ 20 eV, sont donc parfaitement adaptés à l'application de la règle (I'), et dans la suite de ce travail, les intensités mesurées que l'on rencontrera correspondront toujours à ce domaine des basses énergies.

En conclusion de cette revue des divers mécanismes proposés pour l'émission des ions polyatomiques, nous pouvons remarquer qu'il apparaît clairement dans chacun d'eux qu'une forte énergie de dissociation des amas, en permettant un écart plus grand entre les impulsions initiales, augmente la probabilité d'émission, et cette conclusion justifie la règle (I') de correspondance entre constantes physiques et intensités que nous nous proposons de vérifier dans les chapitres suivants.

I.3.2.3. Remarque sur le taux d'ionisation élevé des particules polyatomiques

Il convient de discuter aussi un autre fait d'expérience. Alors que le taux d'ionisation est de l'ordre de 10^{-3} pour les atomes, il est nettement plus élevé pour les particules polyatomiques. Par exemple, pour le cuivre, on a[43,44],

$$\frac{I(Cu^+)}{I(Cu)} \sim 10^{-3}, \quad \frac{I(Cu_2^+)}{I(Cu_2)} \sim 10^{-2}, \quad \frac{I(Cu_3^+)}{I(Cu_3} \sim 1, \quad \frac{I(Cu_4^+)}{I(Cu_4)} \sim \infty$$

car les espèces neutres (Cu_4, Cu_5,...) n'ont pas pu être observées. Nous pensons qu'il y a là l'évidence d'une transformation d'énergie de vibration en énergie d'excitation électronique. Prenons l'exemple simple des particules diatomiques. Les courbes

d'énergie potentielle de Cu_2 et Cu_2^+ seront données au chapitre II (figure II-15)[45] ; on voit que lorsqu'une distance d'approche de l'ordre de 3 ua est atteinte, Cu_2 se dissocie lors de la séparation des noyaux car l'énergie potentielle maximum atteinte est supérieure à l'énergie de (Cu+Cu). Or, pour ces distances faibles, les courbes de Cu_2 et Cu_2^+ sont très proches (l'état $^1\Sigma_u^+$ de Cu_2 croise même la courbe de Cu_2^+) ; une transition de Cu_2 vers Cu_2^+ peut donc se produire avec émission d'un électron. Dans cette éventualité, l'ion Cu_2^+ ainsi produit ne se rompra pas car l'énergie potentielle maximum est inférieure à l'énergie de ($Cu+Cu^+$). Ce processus permet donc de comprendre l'importance du taux d'ionisation des particules polyatomiques. Une particule diatomique, qui finalement sort à l'état d'ion positif par ce processus, est donc, dès le premier rapprochement des atomes l'un de l'autre, à l'état d'ion. L'ion n'est donc pas formé à partir d'une molécule neutre qui s'ioniserait par la suite, et conformément à la règle (I'), c'est d'emblée l'énergie de dissociation de l'ion qui intervient et régit les intensités d'émission.

Les ions moléculaires négatifs que le processus précédent détruirait, et qui ont effectivement dans la plupart des cas, des intensités nettement plus faibles que les ions positifs, seraient plutôt produits par ionisation par les électrons du métal de molécules qui, sans cela, partiraient neutres, d'où le rôle important de l'affinité électronique dans l'émission des ions négatifs*.

En résumé, pour vérifier les règles de correspondance et en particulier la règle (I'), nous chercherons dans les chapitres suivants à rapprocher les maximums d'intensités des ions

---

*Le rôle de l'énergie de liaison de la molécule neutre semble moins important que celui de l'affinité électronique ; nous en verrons des preuves dans les chapitres suivants : cas des ions Ag_n^- et des ions C_n^-. En effet les intensités de ces ions présentent les mêmes alternances que celles de l'affinité électronique, qui l'emportent donc sur celles des énergies de liaison des Ag_n et des C_n qui leur sont contraires (cf. § II.3.3. et IV.2.3.3.2.)[46,47].

positifs de fortes énergies de cohésion de ces mêmes ions, et les maximums desions négatifs de fortes valeurs de l'affinité électronique des neutres correspondants. Toutefois, en l'absence d'un mécanisme d'émission bien développé pour les ions négatifs, nous discuterons également de leurs énergies de dissociation. Nous négligeons ici les phénomènes de fragmentation qui de toute façon donnent des ions secondaires apparaissant dans les prépics[10].

° °
°

CHAPITRE II

ELEMENTS DU GROUPE I

II.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous allons entamer l'étude plus spécifique des propriétés des ions polyatomiques en commençant par les métaux nobles et les alcalins. Nous pouvons noter ici que c'est l'étude expérimentale, puis théorique des ions Cu_n^+ qui a constitué la genèse de ce travail[1]. Par bombardement ionique d'autres éléments, nous avons ensuite observé que dans le résultat des expériences d'émission ionique secondaire s'opérait un certain classement suivant les colonnes du tableau périodique, avec par exemple analogie entre l'émission du cuivre et celle du lithium, ou entre le silicium et le germanium.

Nous commencerons par un exposé de nos résultats expérimentaux que nous complèterons par les données d'autres auteurs. Nous aurons ensuite à en donner une interprétation, soit par la méthode de Hückel (métaux nobles), soit par la méthode CNDO (alcalins), ce qui permettra ainsi de faire une première vérification de la règle de correspondance (I') énoncée au chapitre I. Nous terminerons le chapitre par une étude ab-initio de Cu_2 et Cu_2^+ afin d'examiner le comportement des électrons d dans une liaison Cu-Cu.

II.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.2.1. Métaux nobles (Cu, Ag)

Nous avons déjà souligné au paragraphe I.1.1. le comportement très curieux des intensités $I(Cu_n^+)$ des ions Cu_n^+ émis par bombardement ionique d'un échantillon de cuivre : très nets renforcements de l'émission des ions Cu_{2k+1}^+ (figure II-1) jusqu'à Cu_5^+, avec :

$$I(Cu_{2k+1}^+) > I(Cu_{2k}^+)$$

$$I(Cu_{2k-1}^+) > I(Cu_{2k}^+) ;$$

on peut même remarquer que l'émission de Cu_3^+ est plus intense que celle de l'ion monoatomique Cu^+.

Les mêmes alternances se retrouvent pour les ions Ag_n^+ ($n \leq 3$) avec :

$$I(Ag_3^+) > I(Ag_2^+) .$$

Ces deux résultats sont à rapprocher d'une part de l'expérience de Woodyard et Cooper[2] où les alternances du cuivre se poursuivent jusqu'à Cu_{11}^+ ainsi que du spectre de source à étincelles du cuivre[3] où l'on observe que l'ion Cu_5^+ est plus intense que l'ion Cu_4^+, et d'autre part de l'expérience très intéressante de Hortig et Müller[4] sur l'argent dont nous avons d'ailleurs déjà fait mention au chapitre I. Rappelons qu'elle consiste à bombarder une cible d'argent par des ions Cs^+ de 8 keV afin d'étudier les ions Ag_n^- émis. Le bombardement par des ions alcalins permet en effet d'obtenir très facilement des ions négatifs en grande quantité ; l'échantillon bombardé se recouvre d'une pellicule du métal alcalin et cela a pour conséquence d'abaisser le travail de sortie de la cible et par suite de favoriser l'émission des ions négatifs. Hortig et Müller ont pu ainsi observer les ions Ag_n^- jusqu'à Ag_{30}^- (figure II-2)[4] ; leurs intensités

corrigées, $I_c(Ag_n^-)$ (chapitre I.3.1.2.) ont la même allure en dents de scie que celles des ions Cu_n^+ avec des maximums d'intensités également pour n impair. Citons également les mesures de Krohn[5] sur Ag_n^- (n=1 à 3) avec maximums en n = 1 et 3 (ions primaires Cs^+ de 1,1 keV) (fig.II-1).

II.2.2. Chrome (amas de *moins de 5 atomes*)

Il peut sembler surprenant de rencontrer le chrome dans une étude consacrée aux éléments de la première colonne du tableau périodique. Mais il suffit d'examiner (figure II-1) le comportement des ions Cr_n^+ pour se rendre compte de l'analogie frappante (tout au moins tant que $n \leq 4$, car pour Cr_5^+ le phénomène semble moins net et peut être un prélude à un changement de comportement) avec l'émission des ions Cu_n^+.

On verra que ce rapprochement du chrome avec les éléments I-B, suggéré par les résultats expérimentaux, peut être justifié par sa structure électronique externe (présence d'un seul électron s dans la couche de valence en dépit d'une couche d à moitié remplie) qui diffère de celle des autres éléments de transition auxquels le chrome devrait normalement être apparenté. Il est assez facile de faire dès à présent une première vérification expérimentale de notre hypothèse.

Elle consiste à étudier le comportement d'agrégats de cuivre dans lesquels un atome de cuivre est remplacé par un atome de chrome, agrégats que l'on obtient par le bombardement ionique d'un alliage CuCr. Le résultat se trouve figure II-3. Il s'agit d'un alliage à 500 ppm de chrome. Cette très faible concentration, due à la solubilité extrêmement réduite du chrome dans le cuivre, explique que l'on n'ait pu obtenir d'agglomérat contenant plus d'un atome de chrome car la formation d'un amas est évidemment tributaire de la proximité des éléments dans la cible[6,7] (Chap. I.3.). Un très faible nombre d'atomes de chrome, qui sont donc très dispersés dans la matrice de cuivre, conduit à une probabilité d'émission en même temps de deux atomes de chrome extrêmement réduite.

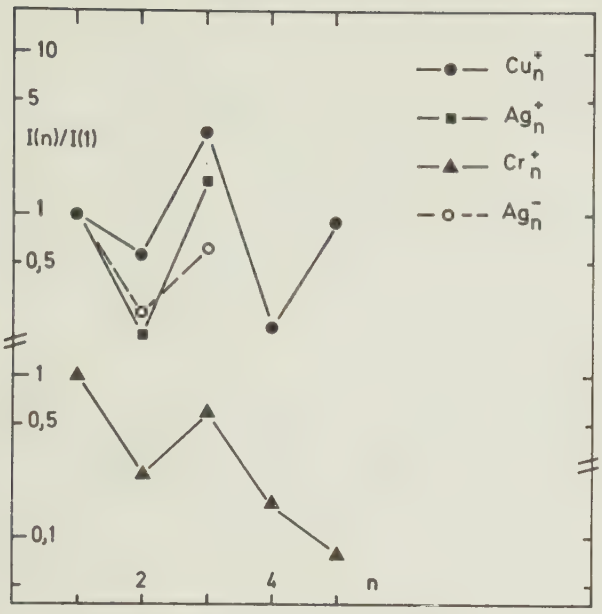


Fig. II-1 : E.I.S. des métaux nobles et du chrome : intensités relatives d'émission des ions X_n^+ ou X_n^- en fonction de n. En pointillés, ions Ag_n^- (mesures de Krohn avec ions primaires Cs^+ de 1,1 keV).

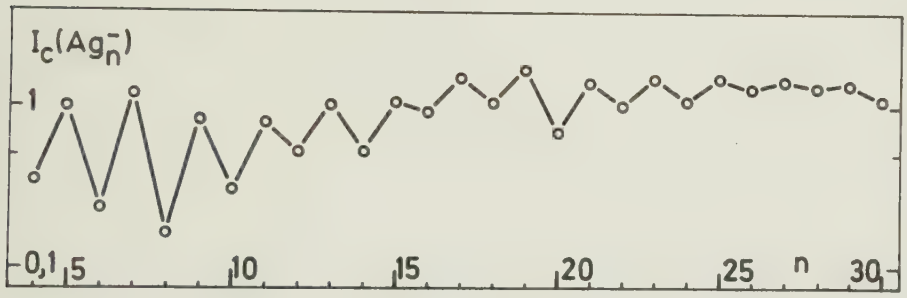


Fig. II-2 : Intensité corrigée des ions Ag_n^- (réf. 4) obtenus avec des ions primaires Cs^+ de 8 keV: $I_c(Ag_n^-) = n^3\ I(Ag_n^-)$.

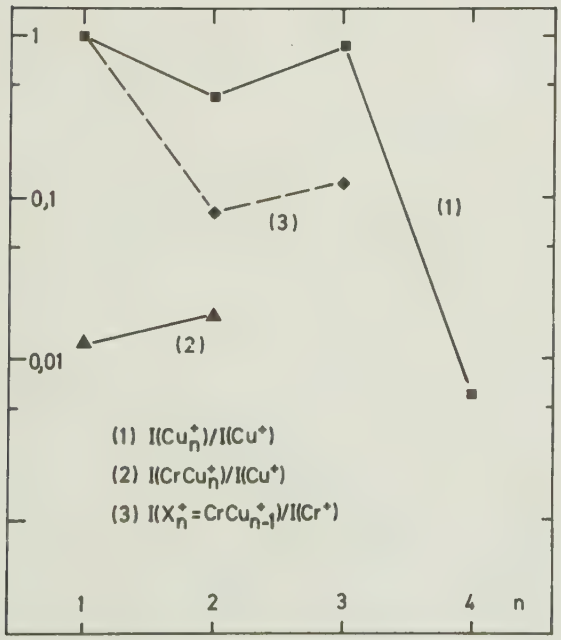


Fig. II-3 : Emission secondaire d'un alliage CuCr (500 ppm Cr). Les courbes (1) et (2) montrent un exemple typique de renversement d'alternances.

Le spectre des ions polyatomiques de cet alliage nous a fourni deux types d'agrégats : d'une part, les ions Cu_n^+ qui ont exactement le même comportement que dans le cuivre pur, et d'autre part les ions $CuCr^+$ et Cu_2Cr^+. Aucun pic n'existant sur le spectre pour la masse correspondant à l'ion Cu_3Cr^+, ce dernier semble donc avoir une très faible probabilité d'émission, et s'il se forme au cours du bombardement, son intensité se situe au-dessous de la limite de sensibilité de notre appareil.

La comparaison des deux courbes $I(Cu_n^+)$ et $I(CrCu_n^+)$ en fonction de n montre un exemple typique de renversement d'alternances puisque si l'on a bien :

$$I(Cu_2^+) < \begin{cases} I(Cu_3^+) \\ I(Cu^+) \end{cases}$$

on a au contraire :

$$I(CrCu_2^+) \begin{cases} > I(CrCu^+) \\ >> I(CrCu_3^+) \end{cases}$$ puisque ce dernier n'est même pas détecté.

On peut aussi résumer sous forme plus générale ce résultat en disant que tout agrégat à nombre total d'atomes impair, soit de cuivre, soit de cuivre et de chrome, a une intensité d'émission plus forte qu'un agrégat à nombre total d'atomes pair, ce que montre la courbe $I(X_n^+) = I(CrCu_{n-1}^+)$ en fonction de n (courbe (3) figure II--3). Nous verrons au chapitre III d'autres résultats relatifs à un alliage de chrome et d'aluminium qui viendront également étayer notre hypothèse de classement des agrégats de chrome de faible nombre d'atomes avec ceux des éléments I-B.

II.2.3. Hydrogène

La figure II-4 qui montre les intensités des ions H_n^+ ($2 \leq n \leq 15$) observés dans un jet supersonique d'hydrogène[8], fournit également un intéressant sujet de rapprochement avec l'émission des ions Cu_n^+. Les masses paires ont en effet dans l'ensemble des intensités égales à environ un cinquantième de celles des masses impaires.

D'autres auteurs ont mis en évidence des agglomérats $H_3(H_2)_n^+$ (n = 1 à 50) par condensation d'hydrogène (K.Buchheit et coll.[9]) ou encore des agglomérats de deutérium D_{2k+1}^+ jusqu'à D_{17}^+ (R.Clampitt[10]).

Des expériences analogues où l'hydrogène solide est bombardé par des ions alcalins A^+ font apparaître des ions secondaires du type $[A(H_2)_n]^+$, donc uniquement avec un nombre total d'atomes impair, avec n = 1 à 6 lorsque A est du lithium, n = 1 à 7 pour du sodium et n = 1 à 32 pour du potassium (expériences de Clampitt et Jefferies[11]).*

II.2.4. Alcalins

Lors de la première exploration des propriétés des agrégats, il nous avait semblé à première vue que le lien entre les divers résultats que nous venons d'exposer, se trouvait dans la structure électronique externe des éléments qui ont tous comme

---

*On peut aussi noter que le bombardement ionique de pellicules de glace, d'ammoniac ou d'alcool (méthylique ou éthylique) solidifiés donne des agrégats du type $[H(H_2O)_n]^+$, $[H(NH_3)_n]^+$ ou $[H(R\text{-}CH_2OH)_n]^+$ (avec R = H ou CH_3) avec des valeurs de n pouvant aller jusqu'à 30[12]. Mais les cibles bombardées sont alors formées de cristaux moléculaires ; elles constituent un autre domaine d'études théoriques que celui dans lequel nous nous plaçons et sont justiciables d'autres méthodes de calcul que celles que nous avons exposées au chapitre I.2. . Signalons d'ailleurs que ces agrégats ne montrent pas apparemment de comportement remarquable suivant les valeurs de n.

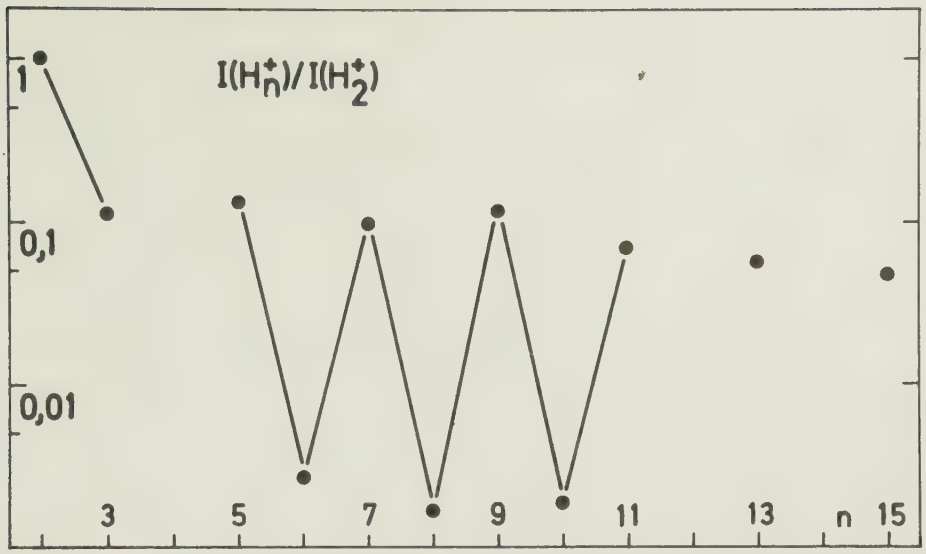


Fig. II-4 : Intensités relatives, rapportées à $I(H_2^+)$ des ions H_n^+ ($2 \leqq n \leqq 15$) dans un jet supersonique d'hydrogène (réf. 8). H_4^+ , H_{12}^+ et H_{14}^+ n'ont pas été détectés.

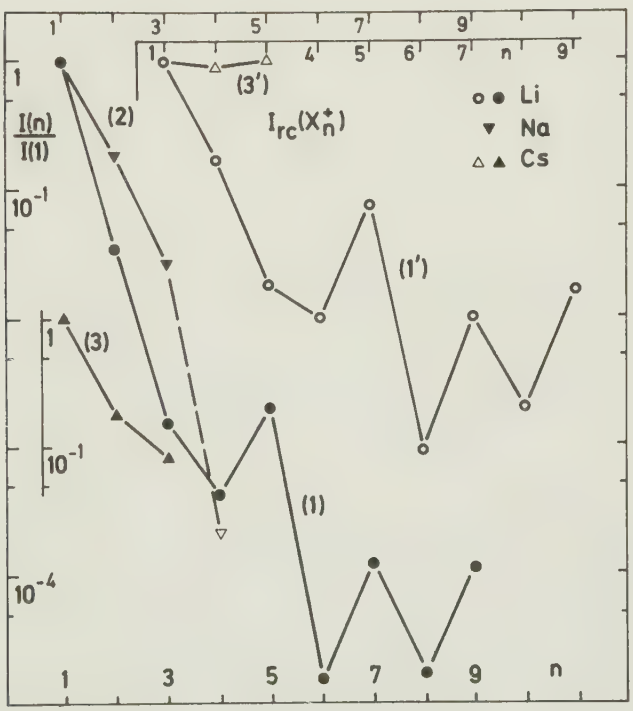


Fig. II-5 : Ions moléculaires des métaux alcalins.
Courbes (1), (1') et (2) : E.I.S. de Li et Na (ions primaires Ar^+ de 6,5 keV).
Courbes (3) et (3') : ions Cs_n^+ obtenus par la méthode E.H.D. (réf. 13).
Courbes (1), (2), (3) : intensités relatives I(n)/I(1) en fonction de n.
Courbes (1'), (2'), (3') : intensités corrigées $I_{rc}(X_n^+) = n^{\alpha}.I(n)/I(1)$ avec $\alpha = 2,2765$ choisi pour que $I_{rc}(Cs_n^+)$ reste voisine de 1 .

point commun, aussi bien pour Cu, Ag que H ou Cr, la présence d'un seul électron s dans leur couche de valence. La suite (étude théorique) montrera d'ailleurs que ce point était justifié.

Nous avons donc pensé légitimer cette hypothèse en examinant l'émission ionique des métaux alcalins qui ont aussi un seul électron s externe. Nous nous sommes bornés aux deux premiers éléments (Li, Na) ,les moins oxydables toutes proportions gardées, car il est très difficile de préserver les échantillons de l'oxydation au cours de leur préparation, bien que celle-ci ait été effectuée sous atmosphère d'hélium après dégazage prolongé sous vide primaire.*

Les résultats de nos expériences sont récapitulés figure II.-5 :

. lithium :

- émission d'ions Li_n^+ ($n \leq 9$) avec de très fortes alternances mais seulement à partir de n = 3, à la différence des ions Cu_n^+ ;

. sodium :

- ions Na_n^+ pour $n \leq 3$ (l'intensité de Na_4^+ est en effet si faible que le pic Na_4^+ est difficile à distinguer du fond continu sur le spectre) avec décroissance continue des intensités quand n augmente.

Remarquons que dans le cas des ions Na_n^+, nous avons bien observé des amas contenant 4 ou 5 atomes de sodium, mais ceux-ci étaient toujours combinés à de nombreux atomes d'oxygène (malgré toutes les précautions prises pour éviter l'oxydation). Il est donc difficile de tirer une conclusion quant à l'émission secondaire des ions polyatomiques du sodium ayant un nombre d'atomes supérieur à 4 ou 5.

---

*En outre la surface de l'échantillon n'a évidemment pas pu être polie comme dans le cas des métaux nobles, mais seulement rapidement arasée avec une lame de rasoir juste avant le montage dans l'analyseur, ce qui, comme nous l'avons indiqué au chapitre I.1. peut être la cause d'erreurs non négligeables dans les mesures d'intensités.

Sur la même figure (fig.II-5), nous avons porté les données de Mahoney et coll.[13] sur les ions Cs_n^+, obtenues grâce à la méthode électrohydrodynamique (cf. § I.1.4.) de génération d'ions positifs à partir du métal liquide. La courbe montre non pas un maximum secondaire en Cs_3^+, mais une rupture de pente qui tendrait à indiquer que l'émission de Cs_3^+, compte tenu d'une probabilité d'émission plus faible que celle de Cs_2^+, est cependant moins défavorisée que celle de Cs_2^+. En utilisant une fonction de correction du type n^{α}, analogue à celle employée par Hortig et Müller pour les ions Ag_n^-[4], et qui représente physiquement comme nous l'avons dit au paragraphe I.3.1.2. la décroissance de la probabilité d'émission des amas quand le nombre d'atomes augmente, on voit en effet qu'avec $\alpha = 2{,}2765$, on obtient

$$\left.\begin{matrix} I_c(Cs^+) \\ \\ I_c(Cs_3^+) \end{matrix}\right\} > I_c(Cs_2^+)$$

avec une alternance comme dans le cas du cuivre (courbe 3' fig. II-5).

Nos mesures sur le lithium sont confirmées par celles de Bourguillot et coll.[14] en spectrométrie de masses de sources à étincelles, qui donnent exactement la même courbe d'intensités avec décroissance jusqu'à n = 4, puis alternances avec renforcement des ions impairs. Dans le cas du sodium où nous avons seulement observé une décroissance très rapide des intensités $I(Na_n^+)$ sans alternance, nous pouvons toutefois signaler les résultats très intéressants de Foster et coll.[15]. Ces auteurs ont mesuré les potentiels d'ionisation d'agrégats alcalins neutres Na_n obtenus par évaporation jusqu'à n = 4. Leurs données montrent très nettement (tableau T.II.1) que Na_3, K_3 ou encore Na_2K et NaK_2 ont des potentiels d'ionisation plus faibles que les agrégats neutres correspondants de 2 et 4 atomes, donc que les agrégats neutres à nombre impair d'atomes donnent plus facilement des ions positifs que ceux à nombre pair d'atomes.

Mentionnons aussi que dans les vapeurs de métaux alcalins à haute température, Ewing et coll.[16] ont remarqué en abondance

PI_n (eV)	Li 5,39 Li_2 5,15	Na 5,14 Na_2 4,9 Na_3 3,9 Na_4 4,2	K 4,34 K_2 4,0 K_3 3,4 K_4 3,6	Cs 3,89 Cs_2 3,8 Cs_3 3,2 Cs_4 3,2	NaK 4,5 NaK_2 3,4 Na_2K 3,6 Na_2K_2 4,1
Travail de sortie (eV)	2,39	2,27	2,15	1,89	

Tableau T.II.1 : Potentiels d'ionisation en eV (réf. 19) et travaux de sortie (réf. 47) des alcalins.

X_2	Li_2	Na_2	K_2	Rb_2	Cs_2
D_2 (eV) mesurée	1,08	0,75	0,51	0,47	0,45

Tableau T.II.2 : Energies de liaison des molécules diatomiques des métaux alcalins (réf. 17).

des agrégats neutres de deux et quatre atomes, mais pas de triatomiques, c'est-à-dire que l'on trouve préférentiellement des agrégats *neutres* à nombre pair d'atomes dans ces expériences.

Nous pouvons donc conclure que dans l'ensemble, on a tendance à retrouver un phénomène d'alternances dans l'émission des alcalins (ions positifs impairs favorisés, agrégats neutres pairs favorisés, agrégats neutres impairs plus facilement ionisables positivement), quoique dans le cas du sodium par exemple, on le retrouve seulement de manière indirecte par la mesure des potentiels d'ionisation. Le fait que le lithium, premier terme de la série, donne des phénomènes particulièrement nets peut sans doute être mis en relation avec le fait que la molécule Li_2 a une énergie de liaison beaucoup plus forte que les autres molécules diatomiques d'alcalins (tableau T.II.2)[17], et que cette propriété a de grandes chances de se retrouver pour les amas plus gros. Cela explique probablement aussi, si l'on reste dans le domaine qualitatif, d'une part la différence entre les courbes du lithium (alternances) et du sodium (pas d'alternances) en émission ionique, et d'autre part la différence entre l'absence des alternances dans les intensités $I(Na_n^+)$ dans nos expériences et leur présence dans les mesures de Foster et coll. en évaporation, processus de production des amas moins brutal que l'E.I.S.*.

On peut toutefois remarquer que même dans le cas du lithium, les intensités, pour Li_2^+ et Li_3^+, décroissent très rapidement, ce qui diffère notablement du comportement des ions Cu_n^+ pour lesquels Cu_3^+ est plus intense que Cu_2^+ et même que Cu^+. Il faut sans doute voir là un effet d'écran des électrons d du cuivre, effet qui ne se produit pas pour le lithium dont l'électron 2s, encore proche du noyau, est fortement soumis à son influence[18]. On peut penser que cet effet d'écran se manifeste également dans le cas du césium et explique ainsi la très faible alternance constatée sur les mesures de Mahoney et coll.[13].

---

*Signalons que les résultats de Mahoney et coll.[13] sur Cs_n^+ ont été obtenus avec un potentiel de 4 kV sur l'électrode émettrice, mais que si ce potentiel est élevé à 8 kV, seuls les ions Cs^+ sont encore émis ; il n'y a plus d'ions polyatomiques, ce qui montre bien la fragilité des agrégats alcalins.

Enfin, nous pouvons constater que œs résultats expérimentaux, aussi bien pour les ions positifs que pour les agrégats neutres, sont eux aussi, comme ceux relatifs aux métaux nobles, en général en accord avec les règles (I) et (II) du chapitre I : si les couches externes complètes correspondent en effet à des ions positifs impairs plus stables, elles expliquent tout aussi bien la plus grande stabilité des molécules neutres paires.

II.3. APPLICATION DE LA METHODE DE HÜCKEL AUX AGREGATS DE CUIVRE ET D'ARGENT

II.3.1. Généralités. Calcul avec les seuls électrons s

Nous allons à présent essayer de comprendre l'apparition des alternances observées dans l'émission ionique de ces deux métaux.

Nous n'utiliserons l'approximation de Hückel ou des liaisons fortes (§ I.2.4.) que sous sa forme la plus simple en ne considérant que les électrons les plus externes, en l'occurrence le seul électron s de valence (4s pour le cuivre, 5s pour l'argent). Ce faisant, nous englobons les 10 électrons d dans le coeur de l'atome. A première vue, il peut sembler étonnant de ne pas tenir compte dans un tel calcul de l'influence des électrons d (ce qui revient en schématisant à assimiler un agrégat Cu_n à un agrégat H_n) puisqu'on sait que dans le solide, ce sont précisément les électrons d qui jouent un rôle fondamental dans la cohésion du matériau.

Un premier argument en faveur de notre choix est déjà apparu dans la comparaison des résultats expérimentaux, avec l'analogie de comportement des ions Cu_n^+ et H_n^+ (cf. fig.II-1 et 4). Nous pouvons également justifier notre point de vue en nous rapportant au spectre de rotation de la molécule Cu_2 déterminé par Aslund et coll.[19] ; la nature de ce spectre suggère en effet que l'état

fondamental de cette molécule est :

$$\ldots\ 3d^{10}\ 3d^{10}\ (\sigma_g^2)$$

c'est-à-dire que la liaison Cu-Cu semble essentiellement due aux électrons s. On peut donc penser que le mélange s-d doit se produire progressivement lorsque l'on passe de la molécule diatomique où il est pratiquement nul, au solide où il joue le premier rôle. Un calcul de Hare et coll.[20] sur Cu_2 (en "EHT" voir § II.3.2.) évalue en effet le caractère s des électrons du niveau de Fermi à 91 %, contre 7 % pour le caractère d et 2 % pour le caractère p, et précise en outre que les orbitales 4s sont les plus importantes (dans la base 3d, 4s, 4p) car c'est principalement d'elles que dépendent les propriétés de Cu_2. Comme nous nous restreignons à de très petits agrégats ayant un nombre d'atomes inférieur à 10, la seule considération des électrons s doit pouvoir nous donner déjà de précieuses indications sur les propriétés de ces petits amas d'atomes.

Enfin, à titre de vérification, nous avons entrepris une étude ab-initio de Cu_2 et Cu_2^+ afin de mieux cerner le rôle réellement joué par les électrons d. Nous verrons alors (§ II.5.3.) que notre hypothèse n'est pas trop erronnée car le mélange sp-d reste extrêmement faible.

II.3.2. Autres calculs sur le cuivre

Remarquons cependant qu'un calcul fait par Messmer[21] sur des agrégats Cu_8 et Cu_{13} par la méthode "SCF-Xα-SW" ("Self-consistent-field Xα-Scattered-Wave Method")[22] qui fait entrer explicitement en ligne de compte un potentiel d'échange, semblerait indiquer au contraire que déjà pour l'amas Cu_8 cubique simple, la bande d'états d se mélange totalement avec les états sp exactement comme dans le solide. Cette conclusion nous semble toutefois un peu hâtive au vu des résultats expérimentaux ; les électrons d ne semblent en effet pas intervenir encore au stade

de Cu_8 pour perturber les alternances qui se poursuivent jusqu'à Cu_{11}^{+} [2] (et même jusqu'à Ag_{30}^{-}). La méthode SCF-Xα a été mise au point dans le but de calculer les bandes d'énergie dans les solides. Elle fait intervenir la diffusion d'ondes planes par des cellules sphériques (qui représentent les atomes), sièges d'un potentiel déterminé ("muffin-tin potential") et paraît moins bien adaptée au cas des très petits agrégats, surtout s'ils sont linéaires, que la méthode des orbitales moléculaires.*

Notons d'autre part que Itoh[23] a effectué récemment un calcul sur l'agrégat linéaire Cu_8 par la méthode de Hückel étendue** ("EHT") en faisant intervenir les orbitales atomiques 3d, 4s et les orbitales virtuelles de polarisation 4p. La largeur de la bande 3d ainsi obtenue, bande qui se situe à environ 2 eV au-dessous du niveau de Fermi de l'agrégat, est de 0,23 eV. Cette valeur très faible montre bien que même pour 8 atomes, le mélange des états d avec les états sp est encore très peu important et que nous pouvons effectivement nous restreindre aux seuls électrons s. Enfin, un calcul de Baetzold, également par la méthode "EHT", sur Cu_{19} linéaire[24], conduit à la configuration électronique

$$d^{10}\ s^{0,86}\ p^{0,14}$$

donc sans mélange s-d, et avec une hybridation s-p relativement faible.

---

*L'agrégat, dans cette méthode, est en effet supposé complètement englobé dans une sphère qui le sépare du milieu extérieur, et cette sphère doit être remplie au mieux par les cellules sphériques représentant les atomes. On conçoit que pour un petit agrégat, peu dense, ce remplissage se fasse assez mal et puisse conduire à un résultat trop approximatif. Cela explique sans doute que cette méthode, bien adaptée au cas du solide, donne un résultat analogue à celui du solide même pour un petit amas.

**La méthode de Hückel étendue ("EHT"), variante plus sophistiquée que la méthode habituelle, tient compte implicitement de la répulsion électronique par l'introduction comme éléments diagonaux de H de certains potentiels d'ionisation des atomes qui sont connus empiriquement[23].

Nous allons d'ailleurs voir dans la suite que notre calcul Hückel avec les orbitales 4s (ou 5s) est déjà suffisant pour interpréter les alternances du cuivre (ou de l'argent) car ces dernières sont principalement dues à un effet de la dernière orbitale atomique occupée, c'est-à-dire de l'orbitale s.

II.3.3. Mise en oeuvre de la méthode de Hückel

Nous discuterons plus particulièrement la stabilité des ions Cu_n^+ et Ag_n^- et des molécules neutres Ag_n, ainsi que le premier potentiel d'ionisation PI_n de Cu_n et l'affinité électronique AE_n de Ag_n, pour diverses formes d'agrégats.

Nous allons traiter ce problème de manière relativement détaillée car le processus employé ici sera utilisé à plusieurs reprises dans la suite. Le cas présent aura donc valeur d'exemple pour les chapitres suivants.

II.3.3.1. Hamiltonien

L'hamiltonien de Hückel peut s'écrire sous la forme :

.1) $$H = \sum_{\mu}(\alpha_\mu + E_{at,\mu})|\mu><\mu| + \sum_{\mu,\nu} \beta_{\mu\nu}|\mu><\nu|$$

où les $|\mu>$ sont les orbitales atomiques s (nous sommes dans le cas de l'exemple cité § I.2.5. avec une seule fonction $|\mu>$ par atome), $E_{at,\mu} = E_{at,s}$ l'énergie du niveau atomique s, $\alpha_\mu = \alpha$ et $\beta_{\mu\nu} = \beta$ les intégrales introduites en (I.22) et (I.23). Dans la suite, nous supposerons α négligeable ; les termes α_μ compensent en effet la répulsion coulombienne des noyaux dans le cas d'orbitales atomiques s[25].

II.3.3.2. Formes des agrégats étudiés ($n \leq 5$)

N'ayant connaissance d'aucune donnée géométrique sur de tels agrégats, nous avons dû envisager toutes les formes possibles pour chaque valeur de n, en simplifiant toutefois le problème grâce à certaines hypothèses qui n'ont de validité que dans

l'approximation de Hückel. Pour chaque valeur de n, on dispose les atomes de manière que chacun

i - soit séparé par une distance donnée d de chaque voisin, qui correspond alors à une valeur bien déterminée de l'intégrale de transfert β ; d peut être par exemple la "distance de sphère dure" comme dans le calcul de Julg et Bourg[26] ;

ii - soit séparé des atomes non voisins par une distance supérieure à d.

Pour un n donné, on trouve différentes valeurs, ℓ_n, du nombre de couples d'atomes voisins, c'est-à-dire du nombre de liaisons de l'amas : $\ell_n \geq n-1$. Comme il peut exister plusieurs formes ayant mêmes valeurs de n et de ℓ_n, nous les distinguerons par un indice littéral $\alpha_{\ell,n}$ = a, b,...,e (figure II-6). Le nombre de formes possibles $N(n,\ell_n)$ est indiqué dans chaque cas figure II-6 . Notons que Julg et coll.[26] ont utilisé les mêmes formes indépendamment de nous, mais pour des agrégats neutres de lithium.

Remarquons également que chacune des formes ainsi représentées figure II-6 symbolise en réalité une famille de formes géométriques qui, dans l'approximation de Hückel, ont la même équation séculaire, donc la même énergie, mais auraient des énergies différentes dans une autre approximation (CNDO par exemple). On peut en quelque sorte imaginer une sorte de "libre-rotation" dans laquelle les atomes ont la possibilité de se déplacer de telle manière que

- les distances d restent constantes,
- les distances supérieures à d le restent également.

L'équation séculaire d'un amas de n atomes est de degré n et fournit n racines ε_j (j = 1,2,...,n) :

(II.2) $$\varepsilon_j = E_{at,s} + E_j = E_{at,s} + \beta h_j \quad \text{(origine au zéro du vide)}$$

où h_j est une constante dépendant de j et de la forme de l'amas. E_j représente physiquement l'abaissement de l'énergie de l'électron situé dans l'orbitale moléculaire correspondante par rapport

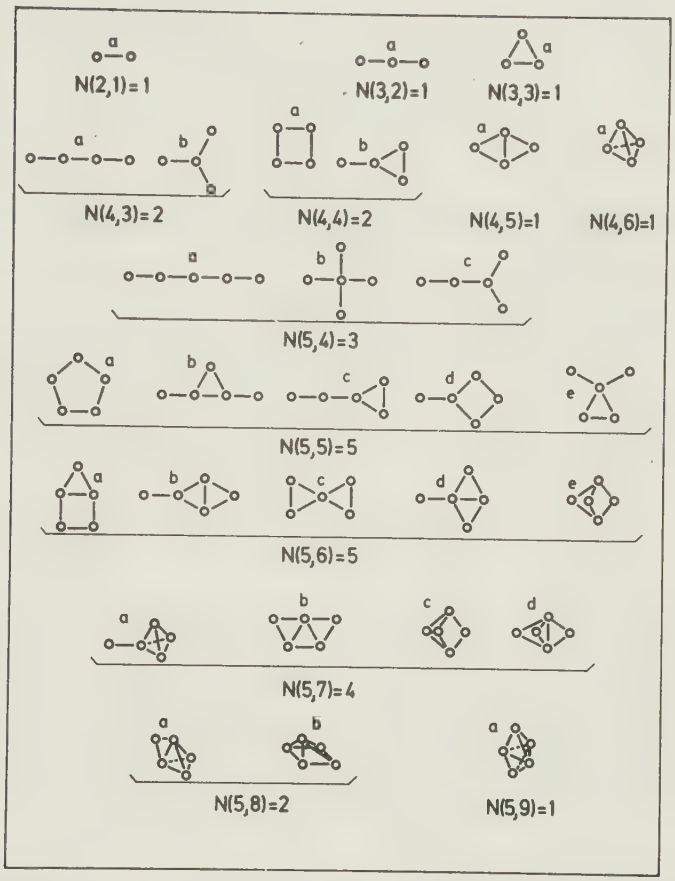


Fig. II-6 : Formes possibles des ions Cu_n^+ et Ag_n^- pour $n \leq 5$ (Hückel). $N(n,\ell_n)$ = nombre de formes pour un nombre d'atomes n et un nombre de liaisons ℓ_n donnés. Les formes de mêmes n et ℓ_n sont indicées par une lettre.

à celle d'un électron dans le niveau de l'atome isolé. Nous supposons que β est indépendant de n et de ℓ_n.

Chaque niveau moléculaire ε_j peut contenir au plus deux électrons et l'énergie électronique totale $E_e(n)$ de l'agrégat de n atomes (neutre ou ionisé) est donnée par la somme des ε_j sur tous les niveaux occupés, ceux-ci étant évidemment remplis par ordre de stabilité décroissante.

II.3.3.3. Recherche des formes les plus stables

Nous avons défini précédemment (relation I.25) l'énergie de dissociation D(n) d'un amas de n atomes et nous avons indiqué qu'elle se compose de deux parties, l'énergie électronique de liaison

$$D_e(n) = E_e(n) - n\, E_{at}$$

et l'énergie de répulsion $D_c(n)$ entre noyaux. Mais cette dernière n'intervient pas dans le cas particulier des orbitales atomiques s ainsi que nous l'avons signalé plus haut (§ II.3.3.1), et nous ne considèrerons désormais dans la suite de ce calcul que l'énergie $D_e(n)$.

Dans le cas d'un agrégat neutre (n électrons), l'énergie $E_e(n)$ s'écrit :

I.3) $$E_e(n) = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_j(i) = n\, E_{at,s} + \beta \sum_{i=1}^{n} h_j(i) = n\, E_{at,s} + \in_e(n)$$

le terme $\in_e(n)$ donne directement l'énergie de liaison électronique $D_e(n)$ de l'agrégat neutre.

Dans le cas d'un ion positif (n-1 électrons) :

$$E_e^+(n) = \sum_{i=1}^{n-1} \varepsilon_j(i) = (n-1)E_{at,s} + \beta \sum_{i=1}^{n-1} h_j^+(i)$$

d'où :

I.4) $$D_e^+(n) = E_e^+(n) - n\, E_{at,s} = -E_{at,s} + \in_e^+(n)$$

Dans le cas d'un ion négatif (n+1 électrons), on obtient de même :

$$D_e^-(n) = E_{at,s} + \beta \sum_{i=1}^{n+1} h_j^-(i) = E_{at,s} + \epsilon_e^-(n) \qquad \text{II-5)}$$

Remarquons que les quantités $\epsilon_e^+(n)$ et $\epsilon_e^-(n)$ sont égales pour les formes linéaires*(1), et qu'elles suffisent à elles seules pour l'étude des propriétés des ions X_n^+ et X_n^-. Le calcul analytique de l'expression de $\epsilon_e^+(n)$ pour un amas linéaire est donné en Appendice (App.1).

Le résultat de la sélection de la forme la plus stable pour Cu_n^+ et Ag_n^- est indiqué tableaux T.II.3 et 4 où les $\epsilon_e^+(n)$ et $\epsilon_e^-(n)$ correspondants sont soulignés. Dans le cas de l'ion Cu_3^+, nous trouvons la même géométrie la plus stable (triangle) que celle déterminée pour H_3^+ par Poshusta et coll.(27) par un calcul ab-initio**.

II.3.3.4. Alternances dans la stabilité des ions Cu_n^+ - Ions Ag_n^-(1)

Le problème à résoudre maintenant est de déterminer si les alternances d'émission de ces ions sont bien dues à des alternances de leur stabilité.

Rappelons auparavant que les hypothèses fondamentales (I) et (II) faites au § I.3.1.2. ont été induites à partir de la constatation que, si l'on tient compte des seuls électrons s, les ions $Cu_{2k\pm1}^+$ (les plus intenses) sont à couches fermées quelle que soit leur géométrie alors que les ions Cu_{2k}^+ (les moins intenses) ont

---

*En effet, dans les chaînes linéaires, les deux électrons à ajouter pour passer de X_n^+ à X_n^- se placent soit sur 2 niveaux symétriques par rapport à l'énergie moyenne E_{at}, soit tous deux sur le niveau moyen E_{at}, donc leurs contributions à $\epsilon_e^-(n)$ se détruisent et $\epsilon_e^+(n) = \epsilon_e^-(n)$ (fig.II-7).

**Remarquons que pour la molécule neutre Cu_3, la forme linéaire est au contraire plus stable que le triangle (calcul en EHT de Hare et coll.(20). On voit donc ainsi combien l'influence de la charge de l'agrégat sur la forme la plus stable peut être importante.

n / α_{ℓ_n}	ℓ_n	2	3		4				5					
		1	2	3	3	4	5	6	4	5	6	7	8	9
a	$\lvert\epsilon_e^+\rvert$	<u>1,00</u>	2,83	<u>4,00</u>	3,86	4,00	<u>5,12</u>	5,00	5,46	5,24	6,34	7,03	<u>7,36</u>	7,30
	h_I	(1,00)	(0)	(-1,00)	(0,62)	(0)	(0)	(-1,00)	(0)	(0,62)	(0)	(-1,00)	(-1,00)	(-1,00)
b	$\lvert\epsilon_e^+\rvert$				3,46	4,65			4,00	5,84	6,73	7,11	6,47	
	h_I				(0)	(0,31)			(0)	(0)	(-0,59)	(-0,46)	(0)	
c	$\lvert\epsilon_e^+\rvert$								5,23	6,43	7,12	6,36		
	h_I								(0)	(-0,54)	(-1,00)	(0)		
d	$\lvert\epsilon_e^+\rvert$									5,60	6,02	6,00		
	h_I									(0)	(0)	(0)		
e	$\lvert\epsilon_e^+\rvert$									5,63	4,90			
	h_I									(0)	(0)			

Tableau T.II.3 : Ions Cu_n^+ : énergies électroniques Hückel $|\epsilon_e^+(n)|$ ($n \leq 5$) en unités β ($\beta < 0$). Les valeurs soulignées correspondent à la forme la plus stable. Entre parenthèses, valeurs de h_I correspondantes (unités β).

n / α_{ℓ_n}	ℓ_n	2	3		4				5					
		1	2	3	3	4	5	6	4	5	6	7	8	9
a	$\lvert\epsilon_e^-\rvert$	<u>1,00</u>	<u>2,83</u>	2,00	3,86	4,00	<u>4,12</u>	3,00	5,46	<u>6,47</u>	6,34	5,03	5,36	5,30
	h_A	(-1,00)	(0)	(-1,00)	(-0,62)	(0)	(-1,00)	(-1,00)	(0)	(+0,62)	(0)	(-1,00)	(-1,00)	(-1,00)
b	$\lvert\epsilon_e^-\rvert$				3,46	3,96			4,00	5,84	5,54	6,18	6,47	
	h_A				(0)	(-1,00)			(0)	(0)	(-0,59)	(-0,46)	(0)	
c	$\lvert\epsilon_e^-\rvert$								5,23	5,35	5,12	6,36		
	h_A								(0)	(-0,54)	(-1,00)	(0)		
d	$\lvert\epsilon_e^-\rvert$									5,60	6,02	6,00		
	h_A									(0)	(0)	(0)		
e	$\lvert\epsilon_e^-\rvert$									5,63	4,90			
	h_A									(0)	(0)			
		molécules neutres Ag_n												
a	$\lvert\epsilon_e\rvert$	<u>2,00</u>	2,83	<u>3,00</u>	4,47	4,00	<u>5,12</u>	4,00	5,46	5,85	6,34	6,03	6,36	6,30
b	$\lvert\epsilon_e\rvert$				3,46	4,96			4,00	5,84	6,14	<u>6,64</u>	6,47	
c	$\lvert\epsilon_e\rvert$								5,23	5,89	6,12	6,36		
d	$\lvert\epsilon_e\rvert$									5,60	6,04	6,00		
e	$\lvert\epsilon_e\rvert$									5,63	4,90			

Tableau T.II.4 : Ions Ag_n^- et molécules neutres Ag_n ($n \leq 5$).

Valeurs de $|\epsilon_e^-(n)|$ et h_A en unités β ($\beta < 0$) pour Ag_n^- et de $|\epsilon_e(n)|$ pour Ag_n obtenues par la méthode de Hückel.

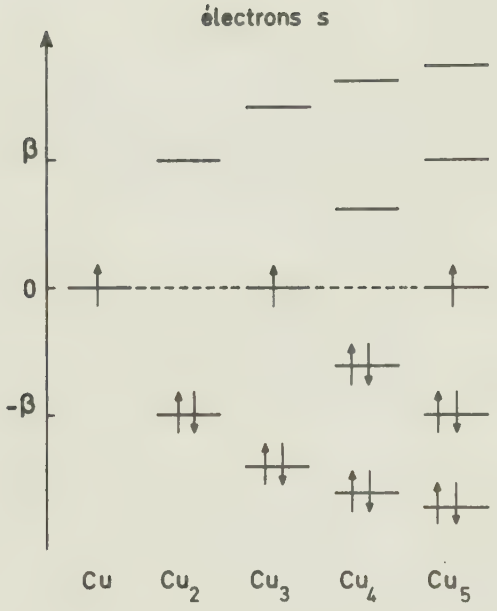


Figure II-7 : Niveaux d'énergie Hückel des amas Cu_n ($n \leq 5$) et occupation de ces niveaux. Le zéro d'énergie est en $E_{at,4s}$.

n	$\lvert\epsilon_e^+\rvert$	$\lvert\Delta_{en}^+\rvert$	h_I
1	0	-	0
2	1,00	1,00	+1,00
3	4,00	3,00	-1,00
4	5,12	1,12	0
5	7,36	2,24	-1,00

Tableau T.II.5 : Alternances pour les ions Cu_n^+ .

n	$\lvert\epsilon_e^-\rvert$	$\lvert\Delta_{en}^-\rvert$	h_A	$\lvert\epsilon_e\rvert$	$\lvert\Delta_{en}\rvert$
1	0	-	0	0	-
2	1,00	1,00	-1,00	2,00	2,00
3	2,83	1,83	0	3,00	1,00
4	4,12	1,29	-1,00	5,12	2,12
5	6,47	2,35	+0,62	6,64	1,52

Tableau T.II.6 : Alternances pour les ions Ag_n^- et les molécules Ag_n .

	n	1	2	3	4	5	6	7
Cu_n	h_I	0	1,00	0	0,62	0	0,45	0
β=-1,05 eV	PI_n (ev)	7,72	8,77	7,72	8,37	7,72	8,19	7,72
Ag_n	h_A	0	-1,00	0	-0,62	0	-0,45	0
β=-0,95 eV	AE_n (ev)	-7,56	-6,61	-7,56	-6,97	-7,56	-7,13	-7,56

Tableau T.II.7 : Molécules neutres linéaires Cu_n et Ag_n ($n \leq 7$) .

Potentiels d'ionisation de Cu_n et affinités électroniques de Ag_n. On a pris $PI_1(Cu) = -E_{at,4s}$ et $AE_1(Ag) = E_{at,5s}$ (valeurs réf. 32).

Les valeurs respectives de β sont obtenues d'après l'énergie de liaison expérimentale (= 2β) de Cu_2 et Ag_2 (réf. 61).

un électron non apparié. Ces hypothèses s'adaptent évidemment très bien au cas des ions Ag_n^-.

Examinons à présent les résultats du calcul des stabilités.

II.3.3.4.1. *Cas général*

Introduisons les variations de l'énergie de liaison avec n, Δ_n^+ et Δ_{n+1}^+ définies par :

6) $$\Delta_{n+1}^+ = D^+(n+1) - D^+(n) \quad \text{et} \quad \Delta_n^+ = D^+(n) - D^+(n-1) ,$$

et les quantités analogues pour les ions négatifs, Δ_n^- et Δ_{n+1}^-. Du fait que la base d'O.A. ne comprend que des fonctions s, ces grandeurs se réduisent simplement aux différences

7) $$\Delta_{e\ n+1}^+ = D_e^+(n+1) - D_e^+(n) = \epsilon_e^+(n+1) - \epsilon_e^+(n)$$
$$\Delta_{e\ n}^+ = D_e^+(n) - D_e^+(n-1) = \epsilon_e^+(n) - \epsilon_e^+(n-1)$$

des énergies de dissociation électroniques. La comparaison des stabilités des Cu_n^+ pour les différents n envisagés est donc facile puisqu'il suffit d'évaluer les contributions électroniques. Dans conditions, on aura accord avec l'expérience si :

8) $$\Delta_{e\ n+1}^+ < \Delta_{e\ n}^+ \qquad \text{si n impair}$$
$$\Delta_{e\ n+1}^+ > \Delta_{e\ n}^+ \qquad \text{si n pair.}$$

Le tableau T.II.5 nous permet de constater l'excellent accord entre notre calcul et l'expérience (valeurs les plus fortes de $\Delta_{e\ n}^+$ soulignées).

II.3.3.4.2. *Chaînes linéaires* Cu_n^+

Ce cas particulier mérite une étude spéciale car il est exemplaire pour plusieurs raisons.

Tout d'abord, pour n et ℓ_n (ℓ_n = n-1) donnés, il se trouve que la forme linéaire apparaît dans les plus stables. Ensuite, du fait que ℓ_n = n-1 quel que soit n, on a pour la répulsion coulombienne des noyaux :

(II.9) $$D_c(n+1) - D_c(n) = D_c(n) - D_c(n-1)$$

que les orbitales atomiques soient ou non de type s (cette remarque sera essentiellement utilisée aux chapitres III et IV pour les chaînes Be_n et C_n en hydridation sp). Enfin, les niveaux d'énergie des chaînes linéaires d'atomes sont connus analytiquement (fig. II-7)[28,29] :

(II.10) $$\varepsilon_j = E_{at,s} + 2\beta \cos \pi \frac{j+1}{n+1} \qquad j = 0,1,\ldots,n-1 \quad (\beta < 0) .$$

Le calcul analytique des valeurs de l'énergie électronique $\in_e^+(n)$ (Appendice) donne pour n = 2p :

(II.11) $$\in_e^+(2p) = 2\beta\left[\cot g \frac{\pi}{4p+2} \cdot \cos \frac{\pi}{4p+2} - 1\right]$$

et pour n = 2p+1

(II.12) $$\in_e^+(2p+1) = 2\beta\left[\cot g \frac{\pi}{4p+4} - 1\right]$$

Dans l'appendice 1, on a également comparé les différences $\Delta^+_{e\,n}$ entre les valeurs successives de $\in_e^+(n)$ et cette étude mathématique montre effectivement que le gain d'énergie électronique, donc d'énergie de liaison quand on passe de l'ion à nombre pair d'atomes, Cu^+_{2p}, à celui de rang impair, Cu^+_{2p+1}, est supérieur au gain d'énergie de liaison correspondant au passage de l'ion Cu^+_{2p+1} à l'ion Cu^+_{2p+2}. On démontre ainsi analytiquement l'accord avec l'expérience dans le cas des chaînes linéaires Cu^+_n, ce que l'on peut résumer par le schéma suivant :

$$(2p-1)^+ \xrightarrow{\quad\Delta^+_{2p}\quad} (2p)^+ \xrightarrow{\quad\Delta^+_{2p+1}\quad} (2p+1)^+ \xrightarrow{\quad\Delta^+_{2p+2}\quad} (2p+2)^+$$

$$\Delta^+_{2p} > \Delta^+_{2p+1} > \Delta^+_{2p+2}$$

Il est intéressant de constater que le résultat précédent est également valable pour les stabilités des ions Ag_n^- qui sont plus fortes pour les ions de rang impair (tableau T.II.5), en accord avec l'expérience[4] (figure II-2) et avec la règle (II). Cependant, nous discuterons un peu plus loin les valeurs des affinités électroniques des molécules Ag_n pour étayer cette conclusion sur les ions Ag_n^-.

II.3.3.4.3. *Potentiels d'ionisation des Cu_n*

Les calculs effectués sur les agrégats nous permettent de déduire des résultats concernant les énergies d'ionisation PI_n des molécules Cu_n. Nous définissons l'énergie d'ionisation PI_n par la différence :

.15) $$PI_n = E_e^+(n) - E_e(n)$$

entre les énergies électroniques totales de l'ion positif et de l'agrégat neutre. En fait, puisqu'on utilise une méthode de calcul avec des "électrons indépendants", l'énergie d'ionisation PI_n se trouve être aussi égale à la différence entre le zéro d'énergie (vide) et l'énergie du dernier niveau occupé ("niveau de Fermi" de l'agrégat qui est souvent désigné dans la littérature par "HOMO" : "Highest occupied molecular orbital") égale à h_I et nous pouvons encore écrire (théorème de Koopman) :

.16) $$PI_n = - E_{at,s} - \beta h_I \qquad \left(h_I = \epsilon_e^+(n) - \epsilon_e(n)\right).$$

L'étude des PI_n se ramène donc à celle des h_I pour les divers n (tableau T.II.5). De ce tableau, nous pouvons déduire que les énergies d'ionisation des Cu_n sont régies par :

.17) $$h_I(n=2p) > h_I(n=2p+1)$$

c'est-à-dire que l'énergie à fournir pour ioniser positivement un agrégat impair est inférieure à celle nécessaire pour ioniser un agrégat pair. Les agrégats neutres pairs Cu_{2p+1} sont donc plus

faciles à ioniser que les agrégats Cu_{2p}, ce qui ressort d'ailleurs très nettement sur le schéma simple des niveaux Hückel de ces agglomérats (fig.II-7).

Remarquons d'ailleurs que la discussion précédente est également valable pour les ions Ag_n^+ puisqu'elle ne fait intervenir que le seul électron s externe.

Nous voyons donc ici que la variation des énergies d'ionisation des Cu_n agit dans le même sens que les énergies de dissociation des ions Cu_n^+ et peut donc ainsi concourir à renforcer encore les alternances dues aux énergies de cohésion. Cependant, nous verrons plus loin, en particulier au chapitre IV, qu'il n'en est pas toujours ainsi, c'est-à-dire que les PI_n peuvent avoir une variation en sens inverse de celle des énergies D(n) alors que cette dernière est toujours en accord avec les alternances expérimentales ; il en résulte que c'est bien l'influence des D(n) qui l'emporte pour régir l'émission des ions positifs, les éventuelles variations a contrario des PI_n ne faisant qu'atténuer les alternances.

Le résultat général relatif aux grandeurs PI_n se retrouve également, mais de manière beaucoup plus évidente encore, pour les chaînes linéaires (tableau T.II. 7).

I.3.3.5. Alternance des ions Ag_n^-

D'après le chapitre I.3., nous devons examiner si les affinités électroniques AE_n des molécules Ag_n sont bien susceptibles de régir l'émission des ions négatifs Ag_n^-. Nous définissons la grandeur AE_n, énergie d'excitation électronique, par la différence

$$AE_n = E_e^-(n) - E_e(n) \qquad \text{(II.18)}$$

entre les énergies électroniques totales de l'ion négatif et de la molécule neutre. Suivant la même remarque que pour l'énergie d'ionisation, l'énergie AE_n dans cette approximation simple, est représentée également par la différence entre l'énergie du premier niveau moléculaire non occupé (appelé souvent "LUMO" : "Lowest

unoccupied molecular orbital") et le zéro d'énergie, en l'occurrence le vide, d'où :

.19) $$AE_n = E_{at,s} + \beta h_A \quad \text{avec} \quad h_A = \epsilon_e^-(n) - \epsilon_e(n) \ .$$

A partir des affinités électroniques correspondant aux formes les plus stables des ions Ag_n^-, donc des valeurs de h_A données dans le tableau T.II.4, nous devons effectuer la même comparaison que sur les PI_n des amas de cuivre, et l'accord avec l'expérience (ions impairs plus intenses) aura lieu si l'on a :

.20) $$h_A(n=2p) < h_A(n=2p+1)$$

Cette relation est vérifiée de manière évidente pour les chaînes linéaires Ag_n^- (tableau T.II.7). Dans le cas général, le tableau T.II.6 montre que l'accord avec l'expérience est encore satisfaisant.

Nous voyons donc que l'émission des ions Ag_n^- peut être régie aussi bien par l'affinité électronique que par la stabilité des ions négatifs eux-mêmes. Cependant, dans d'autres cas où le nombre d'électrons de valence, plus important, peut compliquer l'étude (éléments IV-B au chapitre IV par exemple), nous verrons que la stabilité des ions négatifs peut se trouver en contradiction avec l'expérience au contraire de l'affinité électronique, ce qui nous a conduit à l'énoncé de la règle (I') du chapitre I.

II.3.3.6. Remarque sur les molécules neutres Ag_n

Les énergies électroniques de liaison de toutes les molécules Ag_n ($n \leq 5$) sont données tableau T.II.4 et celles qui correspondent aux formes les plus stables y sont soulignées. Nous pouvons à ce propos observer que l'on trouve dans ce cas :

.21) $$\Delta_{e\ n+1} > \Delta_{e\ n} \quad \text{si } n \text{ impair}$$

soit le résultat inverse du cas des ions ; autrement dit, les

molécules les plus stables sont celles qui ont un nombre pair d'atomes, ce qui est tout à fait en accord avec les mesures d'Oechsner et coll.[30] sur Ag_2 et Ag_3 neutres (ainsi d'ailleurs que sur Cu_2 et Cu_3). Nous verrons plus loin (§ II.3.4.) que c'est également en accord avec le résultat de Baetzold obtenu par une méthode de calcul plus élaborée[31].

Nous constatons ainsi une fois de plus l'influence énorme de l'état de charge d'un agrégat sur ses propriétés. Nous avions observé précédemment que Cu_3^+ et Cu_3^- n'ont pas la même forme. A présent, c'est la stabilité des agrégats qui est bouleversée par leur état de charge puisque les alternances des molécules neutres Ag_n sont renversées par rapport à celles de Ag_n^+ et Ag_n^-, ce qui est d'ailleurs en conformité avec la règle (II) énoncée au chapitre I.3.1. pour les ions, mais qui est en fait valable pour tous les états de charge des agrégats de ce type. Enfin, du fait que les alternances de la stabilité des Ag_n sont contraires à celles des ions Ag_n^-, nous voyons donc que la stabilité des Ag_n neutres ne peut pas intervenir pour gouverner les alternances des ions Ag_n^-.

II.3.4. Rappel des résultats de Baetzold concernant l'argen

Parallèlement à nos calculs sur les ions argent, Baetzold a étudié les propriétés des agrégats neutres Ag_n[24,31,32]. Ces amas méritent en effet une mention particulière car ils sont à l'origine de phénomènes très importants. On sait par exemple que les premières étapes de la formation de l'image latente en photographie sont un processus de nucléation d'atomes d'argent autour d'un centre chargé qui constitue un "piège" pour ces atomes[33]. Par ailleurs, l'argent joue un rôle important dans de nombreux phénomènes de catalyse. Enfin, il peut exister sous forme colloïdale, et là encore interviennent les agrégats.

C'est en liaison avec les problèmes de catalyse que Baetzol a abordé l'étude des groupements neutres d'argent à l'aide de la méthode de Hückel étendue. Rappelons que dans cette méthode, les

éléments de matrice de l'hamiltonien font intervenir entre autres l'intégrale de recouvrement S entre orbitales atomiques de Slater grâce à un paramètre K (intégrale que nous avons nous-mêmes négligée dans nos propres calculs). L'étude est également faite à partir de l'approximation CNDO (§ I.2.4.). Après ajustage du coefficient K et des paramètres CNDO sur les données expérimentales de la molécule Ag_2 [32], Baetzold examine les agrégats Ag_n jusqu'à n = 55 dans le cas de chaînes linéaires, ouvertes ou fermées et d'agglomérats à 2 ou 3 dimensions [24,31].

II.3.4.1. Formes les plus stables (Hückel étendu et CNDO)

D'après les calculs, les stabilités des agrégats pour $n \leq 55$ se rangent en décroissant dans l'ordre suivant :

.22) chaîne linéaire > 2 dimensions > 3 dimensions.

Notons que dans notre calcul Hückel simple, nous avons effectivement trouvé les agrégats plans plus stables que ceux à 3 dimensions.

Remarquons que le résultat (II.22) est l'inverse de celui qu'on aurait pu attendre d'après le critère classique où le nombre maximum de liaisons par atome assure la stabilité la plus forte. On peut d'ailleurs rapprocher ce résultat du calcul "EHT" de Hare et coll. [20] que nous avons déjà cité et qui donne Cu_3 linéaire plus stable que Cu_3 triangulaire.

L'étude de Baetzold nous permet donc de conclure que la stabilité des amas d'atomes du groupe I-B ne peut pas se décrire en terme de liaisons interatomiques additives. Signalons d'autre part que les données expérimentales indiquent que l'ion Ag_4^+ est aussi linéaire [34].

L'ordre trouvé dans les stabilités s'explique d'ailleurs facilement si l'on examine la projection des O.M. sur les O.A. 5s, en particulier la projection des O.M. antiliantes dont certaines sont occupées dans Ag_n. Prenons par exemple le cas de Ag_3 (figure II-8) [31]. Les composantes de signe opposé de l'orbitale anti-

liante occupée sont beaucoup plus proches les unes des autres dans l'amas triangulaire que dans la chaîne. Leur recouvrement est alors plus grand, ce qui a pour effet de déstabiliser le niveau moléculaire du triangle (-5,71 eV) par rapport au niveau correspondant de la chaîne (-7,03 eV), et par suite, l'énergie de liaison du triangle par rapport à celle de la chaîne. Toutefois, ce résultat n'est valable que pour l'argent, et nous verrons dans la suite que pour d'autres éléments ayant une structure électronique différente de celle des éléments du groupe I-B, les formes les plus stables sont le plus souvent des formes plus condensées, cette conclusion pouvant être en relation avec les phénomènes d'hybridation des O.A., importants pour les éléments des groupes II ou IV par exemple, mais négligeables dans le cas de l'argent.

II.3.4.2. Alternances

Il ressort également des calculs de Baetzold que l'énergie de liaison moyenne par atome, D_m, montre des alternances très nettes jusqu'à Ag_{14}, avec plus fortes stabilités des groupements pairs (donc en accord avec les mesures de Oechsner et coll.[30] tout au moins pour Ag_2 et Ag_3). Lorsque n augmente encore, D_m croît peu à peu tout en alternant et tend vers une limite de l'ordre de 0,9 eV, qui représente ainsi environ le tiers de l'énergie de cohésion du solide (2,96 eV), la différence qui apparaît correspondant à une énergie de surface de l'agrégat.

Par ailleurs, Baetzold a déterminé les potentiels d'ionisation et les affinités électroniques des molécules neutres Ag_n, et ces deux grandeurs montrent aussi une variation en dents de scie avec n :

- potentiels d'ionisation plus faibles pour n impair, donc Ag_{2k+1} plus facile à ioniser positivement que Ag_{2k} ,

- affinités électroniques plus élevées pour n impair, donc Ag_{2k+1} plus facile à ioniser négativement que Ag_{2k} ,

résultats en accord avec l'expérience et avec ceux de nos propres calculs. D'autre part, lorsque n augmente, PI_n et AE_n tendent tous

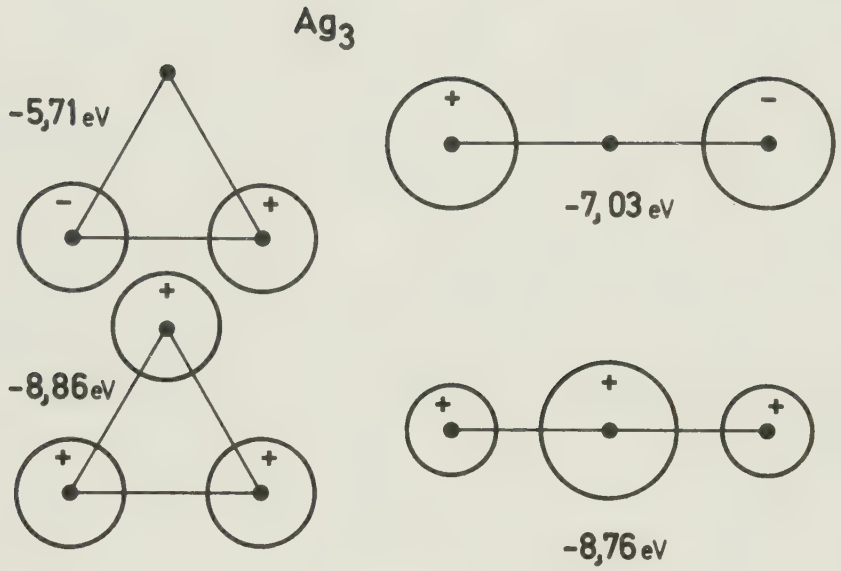


Fig. II-8 : Comparaison des composantes de l'O.M. liante et de l'O.M. antiliante de Ag_3 suivant la forme de la molécule (réf. 31). L'orbitale antiliante de la chaîne (-7,03 eV) est plus stable que celle du triangle (-5,71 eV).

deux vers une limite commune (à $k_B T$ près) (ce qui correspond bien à un caractère métallique) de 7 eV pour les chaînes et de 5,5 eV pour les agrégats à 3 dimensions, cette dernière quantité étant en fait l'équivalent du travail de sortie du solide.

Cet auteur a également fait remarquer que les états d n'interviennent pratiquement pas dans les liaisons à ce stade des petits agrégats ; ils s'écartent en effet très peu du niveau atomique (situé à - 11,58 eV) et n'interagissent donc que très faiblement avec les états s placés à environ 4 eV au-dessus, ce qui est en accord avec des mesures récentes de photoémission[35,36]. Par suite, ce sont les électrons 5s qui assurent presque exclusivement la liaison, résultat qui constitue une première vérification de l'hypothèse que nous avons utilisée dans notre calcul Hückel.

On peut donc déduire de cette étude que les agglomérats neutres Ag_n pairs sont les plus stables, en accord avec l'expérience, et que, compte tenu des variations de PI_n et AE_n, les ions moléculaires d'argent ont une plus grande probabilité de se former lorsqu'ils sont impairs que lorsqu'ils sont pairs, ce qui est également en accord avec les données expérimentales (Hortig et coll.[4] pour Ag_n^- et nos mesures pour Ag_n^+).*

II.3.5. Conclusion - Application au chrome

La méthode de Hückel permet donc de rendre compte de manière simple des phénomènes d'alternances observés sur le cuivre et l'argent, dans l'hypothèse où les électrons d n'interviennent pas dans les liaisons, hypothèse qui semble parfaitement justifiée par les résultats des calculs CNDO et EHT de Baetzold relatifs à l'argent. Il va sans dire que notre propre calcul est aussi valable pour les agglomérats d'hydrogène H_{2k+1}^+ ou de deutérium.

---

*Signalons que l'étude de Baetzold a été menée indépendamment de toute référence à une quelconque donnée expérimentale sur les Ag_n.

Au paragraphe II.2.2., nous avions indiqué que les propriétés expérimentales des ions Cr_n^+ pouvaient inciter à classer le chrome dans la même catégorie que le cuivre ou l'argent*. Le chrome a la structure électronique ...$3d^5 4s$ avec un électron s de valence unique, mais une couche d seulement à moitié remplie. Au vu des propriétés d'alternances des ions Cr_n^+, on peut postuler que toutes les conclusions du calcul Hückel sont encore valables pour les *très petits* amas de chrome ($n \leq 4$) à condition d'englober la demi-couche d dans le coeur de l'atome en négligeant tout effet de bande d, donc de considérer que cette demi-couche d se comporte exactement comme la couche 3d complète du cuivre, cette dernière hypothèse correspond d'ailleurs au fait effectivement constaté qu'une couche d ou p à moitié remplie, donc ayant le nombre maximum d'électrons de spins parallèles, a une stabilité relativement grande[39].

Nous pouvons dès lors généraliser notre calcul dans le modèle de Hückel en prédisant que les alternances devront se manifester toutes les fois qu'un élément aura un seul électron s de valence (donc sera susceptible de suivre la règle (II)), ce qui est précisément le cas des alcalins. Or, nous avons vu sur les résultats expérimentaux que, dans l'ensemble, il en était bien ainsi. Cependant les différences avec le cas du cuivre ou de l'argent observées dans l'E.I.S. des alcalins ne peuvent s'expliquer dans le cadre simple du modèle de Hückel. Aussi avons-nous utilisé l'approximation semi-empirique CNDO, plus apte à prendre en compte les particularités des divers éléments.

---

*Remarquons qu'à la différence du cuivre ou de l'argent, nous n'avons pas obtenu d'ion Cr_n^- en E.I.S. à l'exception de l'ion Cr^-. L'affinité électronique mesurée du chrome est en effet bien inférieure à celle de l'argent (respectivement 0,85 eV au lieu de 1,30 eV[37]. En outre, les mesures de moments magnétiques de Kant et McCaffrey[38] donnent pour Cr_2 un état fondamental $^3\Sigma$ magnétique qui ne permet donc pas de conclure en faveur ou non du caractère hydrogénoïde du chrome, alors que les mesures sur Cu_2, Ag_2 et Au_2 donnent un état $^1\Sigma$ non magnétique qui peut s'accorder avec un caractère typiquement hydrogénoïde.

II.4. AGGLOMERATS D'ATOMES ALCALINS (Li, Na)

II.4.1. Mise en oeuvre du calcul CNDO

Les méthodes semi-empiriques de type CNDO ont l'avantage, outre d'être self-consistentes, de faire intervenir dans le calcul des termes diagonaux de la matrice de Fock initiale, point de départ du processus itératif, les valeurs expérimentales des potentiels d'ionisation et des affinités électroniques, donc, comme nous l'avons déjà souligné, de particulariser dans une certaine mesure l'étude de chaque élément. De plus, comme elles tiennent compte de la répulsion coulombienne entre noyaux, elles permettent d'examiner directement l'influence de la géométrie de la molécule (forme et distance r entre atomes) sur la stabilité de celle-ci.

II.4.1.1. Base du calcul SCF

Nous utilisons une base d'O.A. de Slater (cf. § I.2.) dont les exposants sont déduits des règles de Slater[40]. Pour le lithium, la base comprend 4 O.A., une orbitale 2s et 3 orbitales 2p. Dans le cas du sodium, la base des 4 orbitales 3s et 3p est complatée par les 5 orbitales virtuelles 3d. Rappelons que pour le cuivre et l'argent, nous nous étions bornés aux seules orbitales s.

La présence des orbitales virtuelles p apparaît nécessaire au simple examen des données du tableau T.II.8 où l'on a indiqué également à titre de comparaison les potentiels d'ionisation du cuivre et de l'argent. Nous voyons ainsi que l'écart entre les niveaux s et p, qui est de l'ordre de 3,7 à 3,8 eV pour les métaux nobles, se réduit à environ 2 eV pour le sodium et même moins (1,85 eV) pour le lithium. Vu la faible différence d'énergie entre niveaux s et p, il va exister une certaine hybridation s-p qui va permettre d'augmenter considérablement le recouvrement entre orbitales et d'améliorer ainsi la description des agrégats. Pauling (cité par Coulson[41]) a d'ailleurs estimé le taux moyen d'hybridation pour le métal et la molécule diatomique X_2 (tableau T.II.9).

Nous aurons l'occasion de retrouver ce phénomène au cours de notre calcul (§ II.4.2.2.).

II.4.1.2. Paramètres du calcul CNDO

II.4.1.2.1. *Paramètres initiaux*

Ce sont les paramètres donnés par Pople et coll.[40]. Ils sont récapitulés dans le tableau T.II.8. Rappelons que le paramètre empirique de liaison β° introduit les éléments non diagonaux de la matrice de Fock initiale comme étant proportionnels à l'intégrale de recouvrement (cf. § I.2.4.).

Divers types d'agrégats ont été envisagés : chaînes, anneaux, amas à 2 ou 3 dimensions. Les énergies ont été calculées (tableaux T.II.10 et 11) pour une distance interatomique r égale à la distance d'équilibre expérimentale de la molécule diatomique, soit 5,05 ua (2,672 Å) pour Li_2 et 5,83 ua (3,085 Å) pour Na_2[17]. Pour $n \leq 5$, nous reprenons les formes déjà étudiées pour les agrégats de cuivre (§ II.3) et nous conservons seulement la plus stable pour la suite de la discussion. Pour $n > 5$, nous considérons seulement quelques types de formes respectant certaines symétries: symétrie des plans 100 et 111 à 2 dimensions ou du réseau cubique centré, réseau dans lequel cristallisent les alcalins, à 3 dimensions.

II.4.1.2.2. *Nouvelle paramétrisation*

La méthode CNDO a été construite par Pople et coll.[40] en vue d'obtenir un bon accord avec l'expérience pour la géométrie et les répartitions de charges électriques des molécules organiques (moments dipolaires). Et le paramètre β° a été choisi initialement de manière à ajuster au mieux les résultats CNDO sur ceux du calcul complet "LCAO-SCF" effectué dans une base minimale pour de petites molécules hétéronucléaires, en particulier les hydrides (LiH par exemple). Toutefois nous aurons l'occasion de retrouver un peu plus loin dans nos calculs le défaut bien connu de cette méthode, à savoir que les ordres de grandeur, tant des

	φ_μ	$PI_{\mu(kV)}$	écart$_{(eV)}$	$\frac{1}{2}(PI_\mu + AE_\mu)_{(eV)}$	$\beta^\circ_{(kV)}$	ζ	$r_{e(ua)}$
Li [a]	2s	5,39	1,85	3,106	-9,0	0,650	5,05
	2p	3,54		1,258			
Na [b]	3s	5,14	2,10	2,804	-7,720	0,733	5,83
	3p	3,04		1,302			
	3d [c]	-		0,150			
Cu [b]	3d	9,23	3,78				
	4s	7,72					
	4p	3,94					
Ag [b]	4d	11,58	3,73				
	5s	7,56					
	5p	3,83					

Tableau T.II.8 : Paramètres utilisés dans le calcul CNDO des agrégats d'alcalins. A titre de comparaison, on donne également ceux de Cu et Ag.

Les éléments de la matrice de Fock initiale sont :

$$F^{(o)}_{\mu\mu} = \frac{1}{2}\,(PI_\mu + AE_\mu),$$

$$F^{(o)}_{\mu\nu} = \beta^\circ\, S_{\mu\nu} \quad , \qquad \mu \neq \nu \ .$$

a : réf. 40,

b : réf. 32,

c : Dans la base "spd" employée pour Na, l'orbitale atomique 3d a même partie radiale que les orbitales 3s et 3p (réf. 40).

Elément		Li	Na	K	Rb	Cs
pourcentage caractère p	métal	41	27	26	26	28
	X_2	14,0	6,8	5,5	5,0	5,5

Tableau T.II.9 : Taux moyen d'hybridation s-p pour les alcalins dans le métal massif et dans la molécule diatomique X_2 (réf. 41).

Li_n^+	$\beta°$=-9eV	$\lvert\Delta_n^+\rvert$ (eV)			PI_n (eV)				$\lvert D_n^+\rvert$ par atome (eV)			
n	chaîne	anneau	2 dim.	3 dim.	chaîne	anneau	2 dim.	3 dim.	chaîne	anneau	2 dim.	3 dim.
2	(6,157)	—	—	—	12,949	—	—	—	3,077	—	—	—
3	12,684	—	—	—	9,926	10,707	10,707	—	6,280	8,908	8,908	—
4	9,547	15,658	16,073	—	12,476	12,008	12,623	12,991	7,097	10,595	10,699	11,721
5	11,678	11,493	19,883	23,077	10,386	13,223	14,165	16,516	8,013	10,775	12,536	14,119
6	9,748	10,667	20,348	35,171	12,171	13,379	15,229	20,742	8,302	10,757	13,838	16,171
7	11,349	10,282	27,500	23,640	10,647	11,444	17,168	19,195	8,734	10,689	15,789	
8	9,899	8,515		14,355	11,983	11,083		20,000	8,883	10,417		
9	11,132	9,094		64,245	10,789	12,680		11,303	9,133	10,270		
10	10,027	11,754			11,853	13,624			9,222	10,419		
11	11,010				10,876				9,385			
12	10,102				11,755				9,444			
13	10,924				10,930				9,558			
14	10,158				11,681				9,601			
15	10,861				10,971				9,685			
16	10,201				11,619				9,717			

Tableau T.II.10 :

Etude CNDO de Li_n^+ et Li_n.

Les formes à 2 dimensions ont la symétrie 111, celles à 3 dimensions la symétrie cubique centrée (sauf n=4, tétraèdre et n=7 bipyramide pentagonale).

Li_n	$\beta°$=-9eV	$\lvert\Delta_n\rvert$ (eV)			$\lvert AE_n\rvert$ (eV)	"LUMO"			$\lvert D_n\rvert$ par atome (eV)			
n	chaîne	anneau	2 dim.	3 dim.	chaîne	anneau	2 dim.	3 dim.	chaîne	anneau	2 dim.	3 dim.
2	(13,706)	—	—	—	1,905	—	—	—	6,853	—	—	—
3	9,659	—	—	—	4,920	5,938	5,938	—	7,789	10,676	10,676	—
4	12,096	16,960	17,988	—	4,329	6,237		8,193	8,865	12,247	12,504	13,618
5	9,591	11,707	21,426	26,602	6,563	7,662		11,491	9,010	13,139	14,289	16,215
6	11,531	11,823	21,413	39,398	5,167		10,816	14,892	9,431	12,086	15,476	20,079
7	9,805	8,348	29,440	22,093	7,477	7,657	12,710	14,506	9,484	11,552	17,471	20,637
8	11,255	8,154		15,160	5,578			7,602	9,705	11,128		19,716
9	9,938	10,690		55,549	8,054	9,341		7,036	9,731	11,079		23,697
10	11,091	12,700			5,823	7,336			9,867	11,241		
11	10,031				8,454				9,882			
12	10,984				7,733				9,974			
13	10,100				8,753				9,984			
14	10,907				8,122				10,050			
15	10,152				8,985				10,056			
16	10,849				8,424				10,106			

Na_n^+	$\beta°$=-7,7203eV	$\lvert\Delta_n^+\rvert$ (eV)			PI_n (eV)				$\lvert D_n^+\rvert$ par atome (eV)			
n	chaîne	anneau	2 dim.	3 dim.	chaîne	anneau	2 dim.	3 dim.	chaîne	anneau	2 dim.	3 dim.
2	(4,263)	—	—	—	10,021	—	—	—	2,131	—	—	—
3	9,222	—	—	—	8,221	11,848	11,848	—	4,495	6,099	6,099	—
4	6,557	16,929	16,929	—	9,488	13,804	13,804	13,556	5,011	8,807	8,807	8,835
5	8,134	14,208	15,422	23,327	7,605	11,264	13,426	15,564	5,635	9,887	10,130	11,733
6	6,759	6,241	17,293	26,387	9,196	11,882	14,897	20,191	5,823	9,279	11,324	14,176
7	7,814		22,568	23,883	8,200		16,469	20,247	6,107		12,930	15,562
8	6,879			21,016	9,026		13,774	20,241	6,204			16,244
Na_n	$\lvert\Delta_n\rvert$ (eV)				$\lvert AE_n\rvert$ (eV) "LUMO"				$\lvert D_n\rvert$ par atome (eV)			
n	chaîne	anneau	2 dim.	3 dim.	chaîne	anneau	2 dim.	3 dim.	chaîne	anneau	2 dim.	3 dim.
2	(3,765)	—	—	—	3,268	—	—	—	4,572	—	—	—
3	7,422	—	—	—	4,112	7,526	7,526	—	5,522	8,335	8,335	—
4	7,824	18,885	18,885	—	4,363	6,514	6,514	9,371	6,098	10,973	10,973	10,939
5	6,252	11,669	15,044	25,335	4,133	7,540	9,502	11,395	6,128	11,112	11,787	13,818
6	8,349	6,859	18,764	31,014	4,322	8,449	10,381	16,013	6,499	10,403	12,950	16,684
7	6,818		24,140	23,939	5,574		12,764		6,544		14,548	17,721
8	7,706			21,011	4,504			9,722	6,689			18,132

Tableau T.II.11 :

Etude CNDO de Na_n^+ et Na_n ($n < 8$).

Mêmes formes que les amas de lithium (T.II.10).

	Li_2			Na_2	
	calcul (β'^o) (ζ Clementi)	expé.	calcul (β^o) (ζ Slater)	calcul (β'^o) (ζ Slater)	expé
D_2 (eV)	1,53	1,08	14,71	0,804	0,75
PI_2 (eV)	5,57	5,15	14,09	4,806	4,9
r_e (ua)	5,55	5,05	4,118	6,83	5,83

Tableau T.II.12 : Caractéristiques de Li_2 et Na_2 pour le nouveau paramètre de liaison $\beta'^o = -0,5$ eV (CNDO). Comparaison avec les données expérimentales.

($\beta'^o = -0,5$ eV)	r'_e		r'_e
Li_2	5,55 ua (2,94 Å)	Na_2	6,83 ua (3,614 Å)
Li_4	6,05 ua (3,20 Å)	Na_6	7,83 ua (4,14 Å)
Li_8	6,55 ua (3,46 Å)	Na_8	~8,0 ua (4,23 Å)
Param.(a) cristallin	3,50 Å		4,28 Å

Tableau T.II.13 : Variation avec le nombre d'àtomes de la distance interatomique d'équilibre des chaînes linéaires neutres de Li et Na pour la nouvelle valeur β'^o du paramètre de liaison CNDO.
(a) : paramètre du cristal pris d'après la réf. 45.

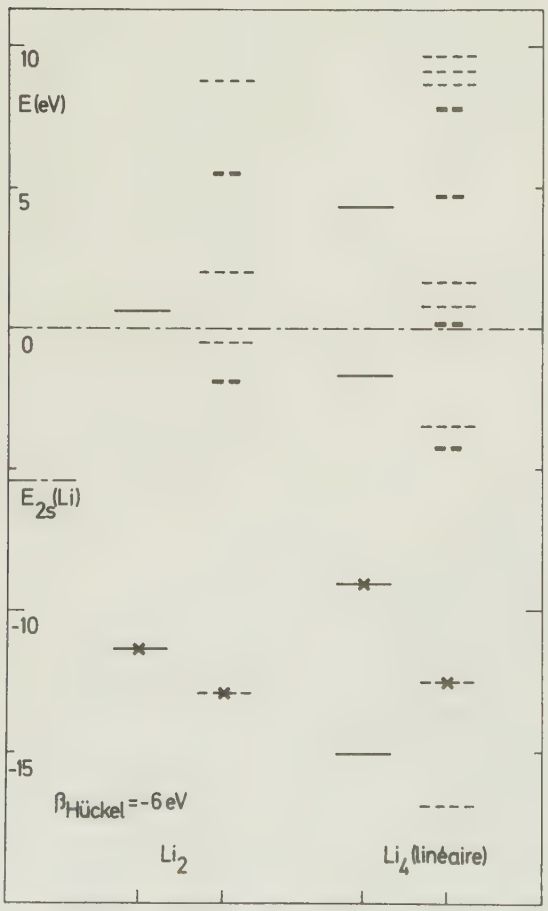


Fig. II-9 : Comparaison des niveaux d'énergie de Li_2 et Li_4 linéaires obtenus par la méthode de Hückel (O.M. construites uniquement à partir des O.A. 2s; en traits pleins) et en CNDO (en pointillés O.M. construites à partir des O.A. $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$; en pointillés gras, orbitales π).
Le dernier niveau occupé est signalé par une croix.
Le schéma a été fait dans le cas où β(Hückel) = -6 eV et β^o(CNDO) = -9 eV.

énergies de liaison que des potentiels d'ionisation et des affinités électroniques, sont de beaucoup surestimés. Cela est dû essentiellement à une mauvaise description des effets de corrélation[40], en particulier à cause de l'approximation du "recouvrement différentiel nul" qui est assez grossière (§ I.2.2.). Cet inconvénient se traduit de manière exemplaire quand on recherche la distance d'équilibre r_e d'une chaîne Li_n en fonction de n (qui n'est donc pas une molécule organique comme dans les calculs de Pople). Avec la valeur de β° préconisée par Pople pour Li ou Na, on observe que plus n augmente, plus r_e diminue, en contradiction formelle avec l'idée logique que lorsque la taille d'un agrégat augmente, celui-ci doit tendre vers une structure analogue à celle du solide massif, c'est-à-dire que la distance r_e entre atomes doit croître progressivement avec n jusqu'à atteindre la valeur du paramètre cristallin.

Suivant l'exemple de Baetzold pour diverses molécules diatomiques[32], nous avons donc déterminé les courbes des énergies de Li_2 et Na_2 en fonction de r pour diverses valeurs du paramètre β° jusqu'à trouver la valeur β'° qui ajuste au mieux l'énergie de liaison $D_2 = E(r\sim\infty) - E(r_e)$ et le potentiel d'ionisation PI_2 de la molécule aux valeurs expérimentales, sans toutefois que la distance d'équilibre s'écarte trop de la valeur mesurée. Les résultats sont donnés tableau T.II.12. Notons que le nouveau paramètre β'° est très voisin des valeurs retenues par Sichel et Whitehead[42] : 0,4 à 0,7 eV.

Remarquons par ailleurs que ce nouveau paramètre intervient dans la matrice de coeur initiale de l'opérateur de Fock en diminuant fortement l'influence des éléments non-diagonaux vis-à-vis des termes diagonaux, donc en estompant le couplage entre les niveaux atomiques s et p*. Ce nouvel état de fait est responsable de la faible participation à la liaison de l'orbitale 2pσ ainsi que nous aurons l'occasion de le constater, et par suite, cela va modifier les conclusions du calcul. Cette remarque sera utilisée dans la suite. Notons cependant qu'avec le nouveau paramètre, nous

*Si l'on diminuait encore la valeur de β°, la situation tendrait à la limite vers celle d'atomes séparés sans aucune liaison.

n'obtiendrons qu'une amélioration apparente puisque l'on n'aura pas remédié au défaut même de la méthode, à savoir la mauvaise représentation des effets de corrélation.

Mentionnons de plus que, pour ce nouveau paramètre de liaison, il se pose des problèmes de convergence du calcul itératif et que, en conséquence, nous devrons nous borner au calcul en couches fermées. D'autre part, notre étude portera surtout sur les chaînes linéaires, qui jouent un rôle de premier plan avec ce nouveau paramètre, comme nous le verrons et sur quelques formes à 2 et 3 dimensions.

II.4.1.2.3. *Distance d'équilibre r'_e en fonction de n pour le paramètre β'°*

Avec le nouveau paramètre, nous avons déterminé la distance d'équilibre r'_e entre atomes des chaînes linéaires Li_n et Na_n, en recherchant pour quelques valeurs de n la position du minimum de la courbe d'énergie potentielle. Les résultats du tableau T.II.13 montrent que nous obtenons une progression correcte de r'_e avec n et que cette distance atteint une valeur voisine du paramètre du cristal déjà pour X_8, ce qui peut être considéré comme satisfaisant, et qui est d'ailleurs en accord avec le résultat de Johnson et Messmer[43] sur Li_8 obtenu par la méthode des ondes diffusées Xα(SCF-Xα-SW) et avec les calculs EHT de Baetzold sur Ag_n montrant que la distance d'équilibre des chaînes Ag_n reste pratiquement constante à partir de Ag_{10}[24].

Nous allons maintenant aborder l'étude proprement dite des propriétés et des constantes physiques des agrégats alcalins obtenus par les calculs CNDO.

II.4.2. Résultats

II.4.2.1. Comparaison des niveaux d'énergie Hückel et CNDO

Sur la figure II-9, nous avons porté les niveaux d'énergie fournis par les deux méthodes (avec le paramètre β° = - 9 eV de

Pople pour le calcul CNDO) pour Li_2 et la chaîne linéaire Li_4. On a pris pour tracer les niveaux Hückel $\beta = \beta^{\circ}.S$ avec $S \simeq 0,6$, intégrale de recouvrement pour les orbitales s de Li, ce qui donne $\beta \sim - 6$ eV. Cependant la comparaison ne peut avoir qu'un titre indicatif car le calcul Hückel a été fait avec les seules orbitales s alors que le calcul CNDO utilise à la fois orbitales s et p; de ce fait, il apparaît n niveaux moléculaires π. Nous nous bornerons donc à l'examen des seuls niveaux occupés.

On peut remarquer que, dans les deux types de calcul, Li_2 possède un seul niveau profond et isolé. De même Li_4 en CNDO possède deux niveaux σ profonds, nettement séparés de la bande des niveaux vides, tout à fait analogues aux deux niveaux Hückel. Toutefois, si l'on positionne, comme sur la figure II-9, l'échelle des énergies de telle sorte que le niveau Hückel occupé de Li_2 soit à peu près au voisinage du niveau correspondant en CNDO, on peut observer un resserrement des niveaux CNDO occupés de Li_4 par rapport à leurs homologues en Hückel. Cela est essentiellement dû à ce que le calcul CNDO tient compte de l'intégrale de recouvrement S. En effet, les niveaux moléculaires d'une chaîne de n atomes sont donnés, d'après la théorie de Hückel par (II.12) :

$$E_j = \beta h_j = 2\beta \cos \pi \frac{j+1}{n+1}, \quad j = 0,1,\ldots,n-1$$

en l'absence d'intégrales de recouvrement. Si l'on suppose maintenant l'intégrale de recouvrement S non nulle, il est aisé de voir[28] que les énergies des O.M.σ deviennent :

.23) $$E'_j = \beta h'_j = \beta \frac{h_j}{1+Sh_j}$$

Suivant le signe de h_j, le dénominateur de (II.23) est tantôt supérieur, tantôt inférieur à l'unité, et les niveaux avec recouvrement seront donc tantôt plus serrés ($h_j > 0$, ce qui est justement le cas des deux niveaux occupés de Li_4 puisque β est négatif), tantôt moins serrés ($h_j < 0$, c'est-à-dire à haute énergie), que les niveaux Hückel habituels obtenus avec $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$.

Donc, mis à part l'influence des intégrales de recouvrement et la relaxation des niveaux en CNDO*, une grande analogie se manifeste entre les résultats des deux méthodes. Cependant, le calcul CNDO nous permettra d'étudier l'effet de la présence des orbitales virtuelles p dans la base d'O.A. sur les liaisons Li-Li.

Notons en dernier lieu que tous les niveaux occupés dans les chaînes de lithium traitées en CNDO sont toujours des niveaux σ et cela quel que soit n ($2 \leq n \leq 20$), c'est-à-dire que les niveaux π ne jouent aucun rôle dans la liaison entre atomes de lithium. Il en est d'ailleurs de même pour les chaînes de sodium. Nous aurons l'occasion de voir (§ III.3.4.) qu'il n'en est pas ainsi pour le béryllium qui ne possède cependant pas d'électron p.

II.4.2.2. Formes les plus stables

II.4.2.2.1. *Energies par atome*

L'ensemble de nos résultats est récapitulé dans les tableaux T.II.10,11,14,15 pour Li et Na et pour les deux valeurs β° et β'° du paramètre de liaison.

Le paramètre β° donne, ainsi que nous l'avons déjà signalé plus haut, des valeurs des énergies de liaison (tableau T.II.16) bien plus fortes que celles obtenues à partir de β'° ; en outre les formes les plus stables sont, pour β°, les formes les plus condensées alors que pour β'°, ce sont au contraire les chaînes linéaires. Signalons que les calculs Hartree-Fock de Stoll et Preuss[44] (calculs complets par la méthode "SCF-MO-LCGO" avec

*L'occupation des niveaux les plus profonds réagit en effet sur leur position dans l'échelle des énergies. Cela constitue une des différences essentielles avec la théorie de Hückel, théorie "à un électron" dans laquelle la position des niveaux est indépendante de leur occupation et où l'on a en particulier les mêmes niveaux pour un agrégat neutre ou ionisé. En CNDO, les éléments de la matrice de Fock sont fonctions des indices de liaison $P_{\mu\nu}$ (formule I.10), eux-mêmes reliés aux densités électroniques et formant la base du processus itératif du calcul SCF.

Li_n^+	β'^o=-0,5 eV	Δ_n^+ (eV)	PI_n (eV)				$\lvert D_n^+ \rvert$ par atome (eV)		
n	chaîne	anneau	chaîne	anneau	2 dim.*	3 dim.	chaîne	anneau	2 dim.
2	—	—	5,567	—	—	—	0,676	—	—
3	-1,008	—	4,808	5,382	5,382	—	0,787	0,584	0,584
4	-0,318	-0,442	5,309	5,034	5,137	5,050	0,670	0,549	0,601
5	-1,231	-0,484	4,049	5,287	4,552		0,782	0,536	0,630
6	+0,041	-0,752	5,189	5,140			0,645	0,572	
7	-1,429	-0,849	3,562	4,694			0,757	0,611	
8	+0,297	-0,415	5,126	5,164			0,625	0,587	
9	-1,606		3,233				0,734		

Li_n	β'^o = -0,5 eV	Δ_n (eV)	AE_n (eV)				$\lvert D_n \rvert$ par atome (eV)			
n	chaîne	anneau	chaîne	anneau	2dim.	3dim.	chaîne	anneau	2 dim.	3dim.
2	—	—	-0,683	—	—	—	0,765	—	—	—
3	-0,249	—	-1,401	+0,049	+0,049	—	0,593	0,581	0,581	—
4	-0,819	-0,094	-0,903	-0,966	-0,781	-0,702	0,649	0,459	0,537	0,284
5	+0,029	-0,737	-2,158	-1,042	-1,649		0,514	0,515	0,458	
6	-1,098	-0,605	-1,010	-0,993			0,611	0,530		
7	+0,197	-0,405	-2,645	-1,521			0,496	0,512		
8	-1,266	-0,882	-1,067	-0,950			0,582	0,558		
9	+0,286		-2,977				0,494			

Tableau T.II.14 :

Etude CNDO de Li_n^+ et Li_n pour le nouveau paramètre β'^o (r=5,55 ua, ζ de Clementi).

Les formes étudiées ont été prises figure II-6 avec pour Li_5 les seuls cas :

$\ell_5 = 4$, $\alpha_{\ell_5} = a, b$

$\ell_5 = 5$, $\alpha_{\ell_5} = a$.

La forme à 3 dimensions est le tétraèdre.

* : les formes à 2 dimensions pour Li_4 et Li_5 sont respectivement les plus stables des formes étudiées.

Na_n^+	β'^o = -0,5 eV	Δ_n^+ (eV)	PI_n (eV)				(a)	$\lvert D_n^+ \rvert$ par atome (eV)		
n	chaîne	anneau	chaîne	anneau	2 dim.	3 dim.	mesuré	chaîne	anneau	2dim.
2	—	—	4,808	—	—	—	4,9	0,568	—	—
3	-0,633	—	4,128	4,672	4,672	—	3,9	0,590	0,423	0,423
4	+0,002	-0,184	4,639	4,446	4,506	4,384	4,2	0,442	0,363	0,395
5	-0,876	-0,230	3,472	4,560	3,948			0,529	0,336	0,405
6	+0,343	-0,368	4,563	4,473				0,383	0,342	
7	-1,086	-0,584	3,075	3,997				0,484	0,376	
8	+0,586	-0,020	4,522	4,618				0,350	0,332	

Na_n	Δ_n (eV)		AE_n (eV)				$\lvert D_n \rvert$ par atome (eV)			
n	chaîne	anneau	chaîne	anneau	2dim.	3dim.	chaîne	anneau	2dim.	3dim.
2	—	—	-0,820	—	—	—	0,402	—	—	—
3	+0,046	—	-1,490	-0,237	-0,237	—	0,253	0,267	0,267	—
4	-0,505	+0,041	-0,969	-1,010	-0,882	-0,879	0,316	0,190	0,237	0,036
5	+0,288	-0,345	-2,144	-1,129	-1,668		0,195	0,221	0,060	
6	-0,748	-0,279	-1,039	-1,094			0,287	0,231		
7	+0,402	-0,109	-2,544	-1,605			0,189	0,213		
8	-0,862	-0,638	-1,078	-0,939			0,273	0,266		

Tableau T.II.15 :

Etude CNDO de Na_n^+ et Na_n pour β'^o (avec r=6,83 ua).

Les formes étudiées à 2 et 3 dimensions sont les mêmes que pour Li_n (T.II.14).

une base d'orbitales gaussiennes) sur des amas neutres de lithium indiquent également que les chaînes (pour n pair $\leq$ 10) sont énergétiquement favorisées par rapport aux amas de même nombre d'atomes à 2 ou 3 dimensions.

Pour β'°, la valeur de l'énergie de liaison par atome tend à se situer aux environs de 0,5 eV pour les chaînes de lithium, et aux environs de 0,25 eV pour les chaînes de sodium, en bon accord avec le fait expérimental que l'énergie de cohésion par atome du lithium métallique (1,65 eV[45]) est supérieure à celle du sodium (1,13 eV[45]). Remarquons qu'avec β°, on obtient également, pour les limites à n grand, le bon classement des énergies de cohésion par atome de Li et Na, mais cette fois en valeurs relatives (tableau T.II.16). Nous ne tenons pas compte ici de l'énergie de surface (soit SE) qui peut se définir par (Baetzold[46]) :

$$SE = CE - D_n/\text{atome}$$

(où CE représente l'énergie de cohésion et "D_n/atome" est comme dans les tableaux T.II.10,11,14 et 15 l'énergie de liaison par atome), malgré l'importance qu'elle revêt dans les petits amas, car nous ne recherchons que des tendances de comportement et non des valeurs très exactes des diverses énergies.

II.4.2.2.2. *Origine des stabilités relatives des chaînes et des formes condensées*

Il est intéressant de rechercher en quoi la variation de β° agit sur la stabilité relative des chaînes par rapport aux formes plus compactes. Afin de clarifier ce problème, nous allons examiner un cas simple. Ainsi que cela a été fait dans le cas de Ag_3 (Baetzold[31], cf. § II.3.4.), nous nous reportons aux composantes des deux niveaux moléculaires occupés de Li_4 dans les deux cas de la chaîne et du carré et pour les deux valeurs β° et β'° (figure II-10).

Quelle que soit la valeur de β°, les O.M. de la chaîne (fig.II-10a) conservent la même nature : orbitale profonde (1) ou

(1') liante, orbitale (2) ou (2') antiliante (composantes 2s de signe opposé sur les atomes symétriques par rapport au plan médiateur de la chaîne). Il en est de même pour la première orbitale (orbitale (1) ou (1') la plus profonde) du carré (figure II-10b), de nature liante, qui est stabilisée par rapport à celle de la chaîne par suite d'un recouvrement plus favorable ; les distances relatives sont en effet moins grandes entre les 4 atome du carré qu'entre ceux de la chaîne.

Par contre, les composantes de la deuxième orbitale occupé du carré ("HOMO") diffèrent du tout au tout suivant la valeur de β°.

Pour $\beta'^{\circ} = -0,5$ eV, cette O.M., (2'), a une nature antiliante, et cette fois le recouvrement, plus grand du fait de la proximité des atomes plus grande que dans la chaîne, va jouer en sens inverse du cas de l'orbitale (1') du carré, et va tendre à déstabiliser (2') par rapport au niveau (2') de la chaîne, exactement comme c'était le cas pour Ag_3 triangulaire par rapport à Ag_3 linéaire (cf. § II.3.4.).

Pour $\beta^{\circ} = -9$ eV, nous voyons que l'orbitale (2) du carré est de nature complètement différente ; elle n'a plus de composante 2s ou 2pσ (composante 2p dans le plan du carré) et se projette exclusivement sur la composante atomique "$2p_{\perp}$", perpendiculaire au plan du carré ; de plus, elle est devenue orbitale liante. Elle présente alors un caractère de "liaison π" très semblable aux liaisons π que nous rencontrerons au chapitre IV, par exemple dans les amas de carbone en hybridation sp^2. Cela explique que malgré le caractère liant de cette orbitale, le recouvrement ne tende pas à la stabiliser autant, toutes proportions gardées, que l'orbitale (1). Il s'agit en effet d'un recouvrement entre composante "$2p_{\perp}$" (ou 2pπ bien qu'on ne puisse plus réellement parler de niveaux σ ou π puisqu'il ne s'agit plus d'une forme linéaire), dont les lobes sont parallèles les uns aux autres et non du recouvrement entre orbitales 2p dont les lobes pointeraient les uns vers les autres dans la direction de la liaison. Il en résulte donc qu'au total, l'orbitale (2) du carré présente, pour β°, un léger désavantage ($\sim$ 5 %) vis-à-vis de l'orbitale (2) de la chaîne

limite de D_n /at.	3dim.	1dim.	Energie de cohésion par atome (solide) (a)
Li	~24 eV	~10 eV	1,65 eV
Na	~18 eV	~7,7 eV	1,13 eV
Rapport Li/Na	~1,33	1,41	1,46

Tableau T.II.16 :

Classement des énergies de cohésion de Li et Na pour les petits amas étudiés avec la valeur initiale (réf. 40) de β^o.

(a) : réf. 45 .

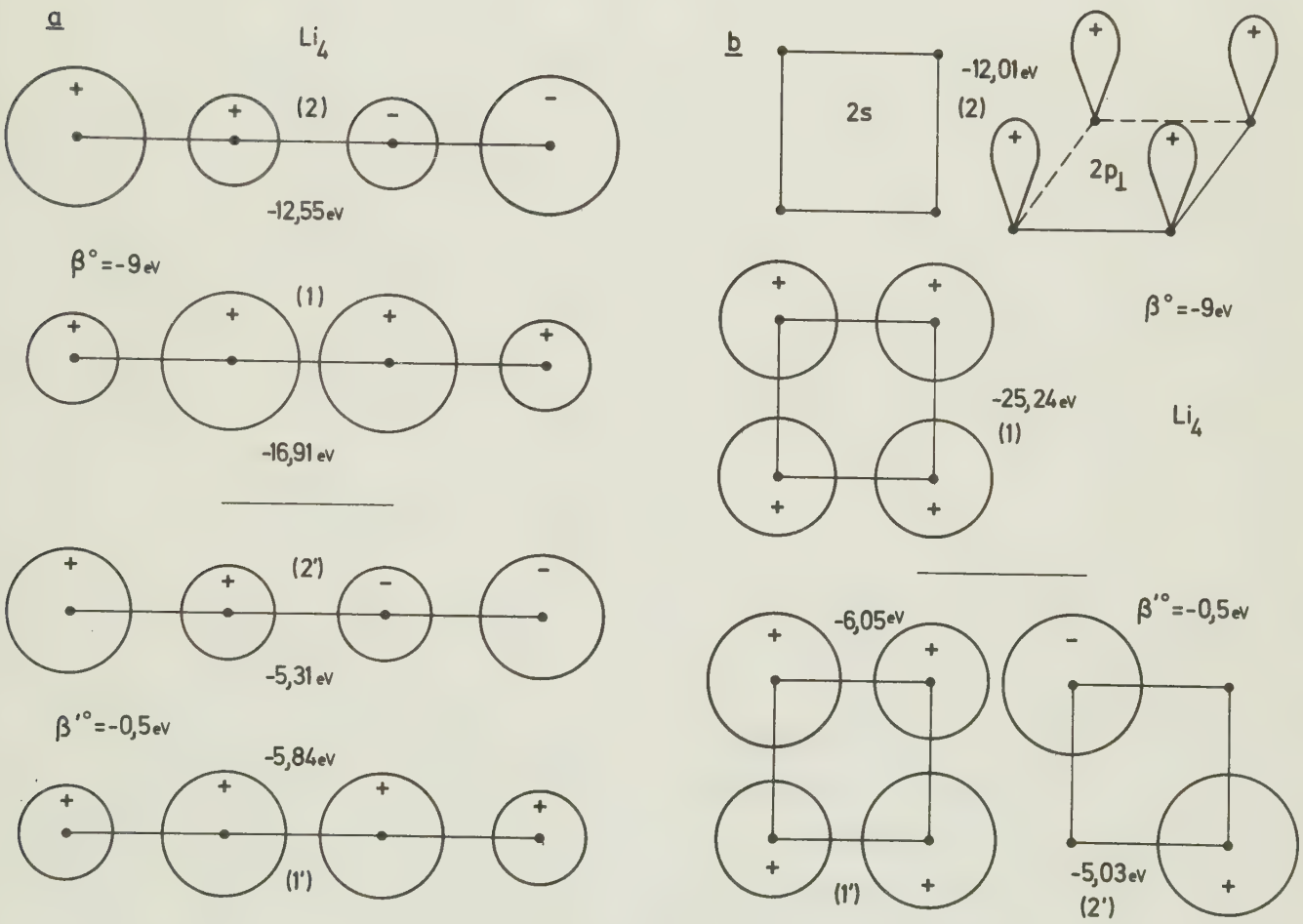


Fig. II-10 : Origine de la stabilité relative des chaînes ou des amas condensés de lithium : comparaison des O.M. liantes et antiliantes de Li_4 pour la chaîne (fig. a) et le carré (fig. b) et pour les deux valeurs du paramètre β^o de l'approximation CNDO. Pour β^o = - 9 eV, l'O.M. (2) du carré (fig. b) a seulement des composantes $2p_\perp$, perpendiculaires au plan de la molécule.

(figure II-10), alors que l'orbitale (1) du carré est stabilisée d'environ 50 % par rapport au niveau (1) de la chaîne.

L'origine de la plus grande stabilité des formes condensées pour β° = - 9 eV se trouve donc dans la position de cette "orbitale π" qui est localisée au niveau de Fermi ("HOMO"). Dans le cas de β'°, ce "niveau π" du carré existe encore, mais il se situe bien plus haut en énergie (à + 1,12 eV) et le niveau de Fermi se trouve alors être une orbitale antiliante ordinaire, qui est donc énergétiquement moins défavorisée dans le cas de la chaîne que dans le cas du carré.

Nous voyons ici directement l'effet d'une plus ou moins grande hybridation s-p . En effet, pour β'°, nous avons mentionné plus haut (§ II.4.2.4.1.) que cela avait pour effet de diminuer le couplage entre niveaux atomiques s et p, avec pour conséquence directe la forte remontée dans l'échelle des énergies du premier "niveau π", lequel n'intervient plus alors dans les orbitales occupées pour stabiliser les formes condensées par rapport aux chaînes. Le même raisonnement pourrait être refait pour le sodium.

II.4.2.3. Alternance de stabilité

Elles apparaissent de manière évidente pour les chaînes Li_n et Na_n dans le cas β'° = - 0,5 eV. Les ions positifs sont plus stables si n est impair d'après les valeurs des énergies par atome et de Δ_n^+ (quantités soulignées tableaux T.II.14 et 15). Remarquons qu'une certaine instabilité apparaît sur les valeurs de Δ_6^+ et Δ_8^+ pour le lithium et que ce phénomène se manifeste déjà pour Na_4^+ dans le cas du sodium, en accord avec l'expérience dans l'un et l'autre cas : rappelons en effet que les intensités d'émission de Li_6^+ et Li_8^+ sont très inférieures à celles de Li_5^+, Li_7^+ et Li_9^+, et que nous n'avons pu déceler l'ion Na_4^+ en toute certitude.

Dans le cas où β° = - 9 eV, les chaînes ne sont pas les formes les plus stables, mais elles sont les seules à présenter des alternances des Δ_n^+ en accord avec l'expérience et ces alternances se poursuivent jusqu'à des valeurs élevées de n. Il en résulte logiquement que, quel que soit β°, les amas polyatomiques arrachés

par le bombardement ionique doivent l'être sous cette forme. Remarquons de plus que la chaîne est de type d'agrégat qui présente le nombre minimum de liaisons et que ces dernières ont toutes même direction, donc que c'est la forme d'amas pour laquelle suivant le mécanisme du § I.3, la probabilité de rupture pour une énergie de liaison totale de l'amas donnée, devrait être la plus faible. Notons que si l'amas a la plus forte probabilité d'être linéaire à l'instant où il est arraché de la surface du métal, rien n'exclut qu'ensuite il ne se réarrange en vol pour se mettre sous une forme plus compacte.

Le résultat de nos calculs montre par ailleurs que les alternances de stabilité des chaînes Li_n^+ sont plus marquées que celles des chaînes Na_n^+, ce qui est également en accord avec les données expérimentales. Nous obtenons donc une nouvelle vérification de la règle (I') de correspondance énoncée au chapitre I.3, ainsi que de la règle (II) de relation entre stabilité et structure électronique des amas.

Le tableau T.II.15 indique par ailleurs pour les amas neutres une plus forte stabilité des pairs, en accord avec les mesures de Ewing et coll.[16]. Ce résultat correspond également bien à la règle (II).

II.4.2.4. Travail de sortie

Examinons maintenant le comportement des grandeurs PI_n et AE_n (tableaux T.II.10,11,14,15).

Là encore les formes linéaires se signalent à l'attention. En effet, pour les deux valeurs de β°, les potentiels d'ionisation des chaînes présentent des alternances avec la parité de n : ils sont plus faibles lorsque n est impair, c'est-à-dire qu'il serait plus facile d'obtenir un ion positif à partir de l'amas neutre lorsque ce dernier a un nombre impair d'atomes. Les PI_n tendent donc à agir dans le même sens que les stabilités au point de vue de la formation des ions. Le tableau T.II.15 montre en outre que le calcul effectué avec β'° donne des valeurs de PI_n pour Na_n (n = 2 à 4) assez voisines des mesures de Foster et coll.[15].

Les valeurs de PI_n tendent en moyenne à décroître lorsque n augmente. Au contraire, les affinités électroniques, qui sembleraient, tout au moins pour le lithium, présenter des alternances (AE_n plus fortes pour n impair) ont en moyenne une tendance à croître quand n augmente. Si l'on remarque que, dans le cas du lithium, on obtient avec $\beta'^{\circ} = - 0,5$ eV

$$PI_9 = 3,23 \text{ eV} \quad \text{et} \quad |AE_9| = 2,98 \text{ eV},$$

on peut en conclure que PI_n et AE_n semblent avoir une limite commune (à $k_B T$ près) lorsque n tend vers l'infini, limite voisine de 3 eV qui n'est autre que le travail de sortie du lithium (valeur expérimentale 2,39 eV[47]). Le comportement de PI_n et AE_n traduit donc le caractère métallique du lithium. La même observation peut être faite sur le sodium pour lequel la limite semblerait se situer vers 2,7 eV, valeur voisine du travail de sortie du métal (valeur observée $\sim$ 2,27 eV[47]). Nous verrons au chapitre IV que le carbone se comporte d'une manière tout à fait différente avec deux limites distinctes pour PI_n et AE_n, préfiguration dans les petits amas de la bande interdite du solide.

II.4.2.5. Autres propriétés des chaînes de lithium

Les calculs effectués sur les chaînes d'atomes alcalins nous permettent de signaler quelques faits intéressants présentant une analogie avec la structure électronique du solide.

II.4.2.5. *Hybridation s-p*

L'importance de ce phénomène a déjà été mises en lumière, d'une part dans le calcul déjà ancier de Faulkner[48] sur Li_2 et d'autre part dans une étude non publiée de Clementi[49] sur les chaînes infinies de lithium.

Si l'on définit suivant Faulkner le degré d'hybridation s-p pour l'atome de lithium par la différence entre la population de la couche atomique p évaluée pour l'électron s de valence dans l'atome libre et dans l'atome engagé dans la molécule, on voit

(tableau T.II. 17) que le degré d'hybridation s-p obtenu dans le calcul CNDO pour β° = - 9 eV, passe de 23 % dans Li_2 (contre 19 % dans le calcul ab-initio de Faulkner*) à 28 % pour Li_4, puis diminue un peu et tend vers une limite de l'ordre de 26 % pour Li_{16}, donc supérieure à la valeur de Li_2.

Le degré d'hybridation caractérise la promotion de l'électron 2s vers l'orbitale 2p et cette promotion est évidemment bien plus favorisée du point de vue énergétique que ne le serait par exemple la promotion en 2p de l'électron 1s de l'hydrogène. Le calcul (avec β° = - 9 eV) fait apparaître que l'hybridation s-p, déjà mentionnée au début de cette étude des alcalins (§ II.4.1.), atteint donc un degré relativement important et qu'elle constitue un argument supplémentaire en faveur du caractère métallique des chaînes de lithium, et de sodium également (tableau T.II.17). Remarquons que le calcul EHT de Baetzold sur Cu_{19} linéaire[24] donne un taux d'hybridation s-p de 14 % pour Cu, soit une valeur nettement plus faible que dans le cas du lithium. Notons aussi que le sodium présente en outre un faible taux de mélange s-d.

Si nous examinons maintenant ce que l'on obtient avec β'° = - 0,5 eV, on observe (tableau T.II.17) que, comme nous l'avo déjà annoncé au § II.4.1.2.2., la participation de l'orbitale 2pσ du lithium à la liaison est devenue très faible. Le taux d'hybridation se réduit à environ 1 %, en contradiction avec les résultats des calculs ab-ibitio mentionnés plus haut[48]. Remarquons cependant que Stoll et coll.[44] trouvent dans un calcul complet avec une base d'orbitales gaussiennes, que les fonctions p interviennent très peu dans les niveaux occupés des amas de lithium.

En fait, ce nouveau paramètre β'° qui a l'avantage de fournir des valeurs correctes des grandeurs telles que l'énergie de dissociation ou le travail de sortie du métal, est incapable de tenir compte de l'importance du taux d'hybridation s-p. Nous atteignons ici, ainsi que nous l'avions annoncé dans la discussion

---

*Le calcul plus récent de Das[50] dans une base étendue décèle aussi un caractère p notable dans la molécule Li_2.

n	Li(β°)	Li(β'°)	Na (β°)		Na (β'°)	
	%P	%P	%P	%d	%P	%d
2	23,0	0,64	22,0	1,57	1,30	0,12
4	27,9	1,00	27,1	4,41	1,44	0,17
6	27,5	1,13	26,5	4,71	1,49	0,19
8	27,1		26,1	4,83		
12	26,6					
14	26,4					
16	26,3					

Tableau T.II.17 : Degré d'hybridation s-p dans les chaînes linéaires Li_n et Na_n pour β^o et β'^o . Le pourcentage d'hybridation est calculé en moyennant la population électronique (de type s ou p) de la dernière orbitale occupée ("HOMO",orbitale de liaison) sur tous les atomes de la chaîne (on ne prend pas ainsi en considération les oscillations de charge le long de la chaîne).

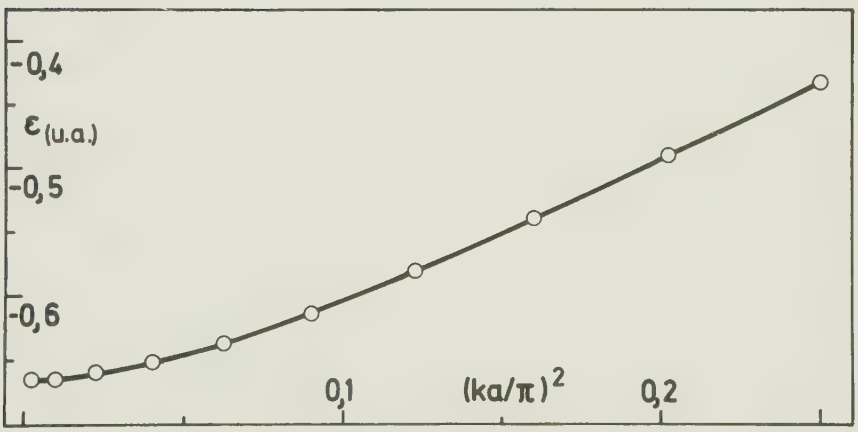


Figure II-11 : Courbe de dispersion de la chaîne Li_{20} (CNDO, β^o = - 9 eV). Variation de l'énergie ε (u.a.) des niveaux de conduction 2s occupés en fonction de $(ka/\pi)^2$; a = 5,05 ua; k = vecteur d'onde de la chaîne.

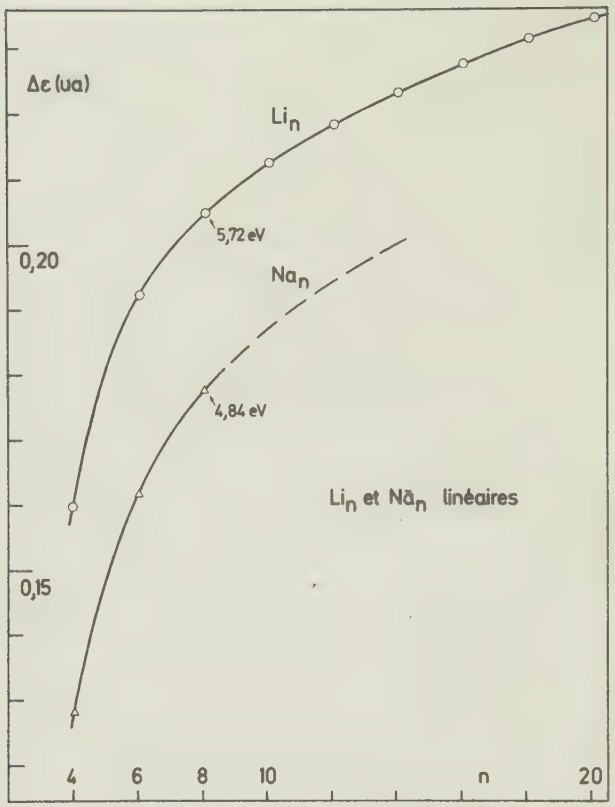


Figure II-12 : Largeur $\Delta\varepsilon$ (u.a.) de la partie occupée de la bande de conduction 2s dans les chaînes linéaires Li_n (n pair $\leqq$ 20) en CNDO, pour une distance entre atomes de 5,05 ua.
$\Delta\varepsilon$ est donnée aussi pour Na_4, Na_6, Na_8 linéaires. La valeur numérique du niveau de Fermi ε_F est indiquée pour Li_8 et Na_8.

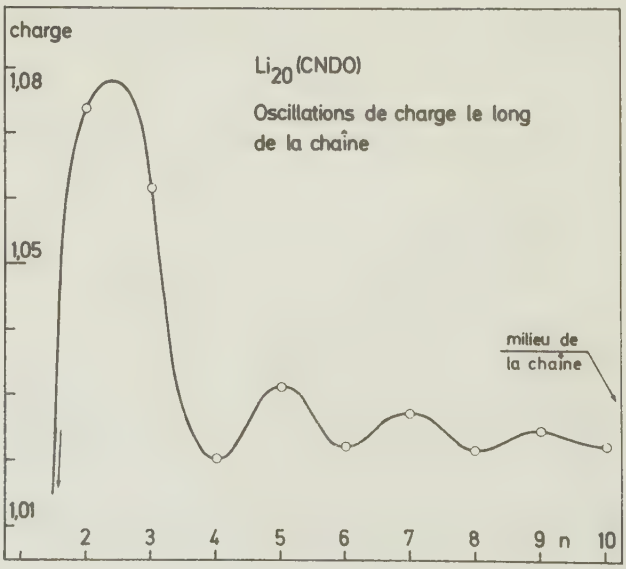


Figure II-13 : Oscillations de charge le long de la chaîne Li_{20} (CNDO, β^o = - 9 eV). Seule la moitié de la chaîne est représentée; la valeur pour n = 1 (atome de "surface") est de 0,6910.

du § II.4.1.2.2., la limite des possibilités des calculs de type CNDO puisqu'une même valeur du paramètre de liaison ne suffit pas à rendre compte de toutes les propriétés des petits amas de lithium (ou de sodium).

Il est donc finalement préférable de nous restreindre à la valeur initiale de β° donnée par Pople[40], car bien que les ordres de grandeur des énergies soient trop surestimés, leur classement en valeurs relatives de ces quantités pour le lithium et le sodium, est correct. En outre, on observe les propriétés attendues d'alternance sur les chaînes linéaires qui ont, comme nous l'avons signalé, la plus forte probabilité d'être émises au cours du bombardement ionique. Nous allons donc à présent examiner deux propriétés des longues chaînes de lithium* : leur courbe de dispersion $\varepsilon(k)$ et les phénomènes d'oscillations de charges induites par la présence d'une surface, en l'occurrence les deux extrémités de la chaîne.

II.4.2.5.2. *Courbe de dispersion - Niveau de Fermi*

Nous avons représenté figure II-11 la variation de l'énergie des niveaux de conduction occupés en fonction de $(ka/\pi)^2$ ($\vec{k}$, vecteur d'onde) pour Li_{20} et la courbe de dispersion ainsi obtenue est en première approximation pratiquement linéaire. Les électrons de conduction ont donc un comportement assez voisin de celui d'électrons libres, en particulier au voisinage du niveau de Fermi. Notre résultat est assez voisin de celui de Stoll et Preuss[44].

Par ailleurs, la figure II-12 représente la variation de la largeur de la partie occupée de la bande de conduction 2s du lithium en fonction du nombre d'atomes de la chaîne pour n pair uniquement (couches fermées). Pour n grand, cette largeur $\Delta\varepsilon$ semble tendre vers une asymptote qui n'est autre que la position du

*Nous signalons à titre de comparaison les valeurs correspondantes pour Na_8. Les dimensions du programme limitent en effet les calculs à 8 atomes pour le sodium et 20 pour le lithium.

niveau de Fermi du solide reprérée par rapport au bas de la bande de conduction. La limite de la courbe situerait ainsi le niveau de Fermi du lithium vers 6,8 - 7 eV (au lieu de 4,7 eV pour le solide[45], valeur toujours un peu trop forte comme toutes les autres grandeurs évaluées par cette méthode). Si on se place dans le cas d'une chaîne de 8 atomes, on obtient le niveau de Fermi $\varepsilon_F(Li_8) = 5,72$ eV et $\varepsilon_F(Na_8) = 4,84$ eV, ce qui correspond bien au classement des valeurs de ε_F pour les deux métaux (rapport des valeurs de $\varepsilon_F = 1,19$ au lieu de 1,51 pour le rapport des valeurs de ε_F pour Li et Na, ce qui peut être considéré comme un résultat assez satisfaisant).

II.4.2.5.3. *Oscillations de charge (figure II.13)*

La présence de la "surface" (extrémités de la chaîne Li_n), se traduit par un défaut d'électron important (donc une charge positive) sur les atomes des extrémités, et cette perturbation à la périodicité du cristal linéaire conduit à des fluctuations de charge sur les atomes (oscillations de Friedel dues à la surface, du type sin $2k_Fr$) de période $2k_F$, et qui sont rapidement écrantées vers l'intérieur de la chaîne. Ce phénomène a déjà été signalé par Stoll et coll.[44] pour les chaînes Li_n et par Itoh[23] pour la chaîne Cu_8.

Le même calcul effectué pour une chaîne d'atomes d'hydrogène donne au contraire un excès de charges négatives à la surface ; les oscillations s'amortissent également vers l'intérieur de la chaîne mais beaucoup moins rapidement que dans le cas du lithium.

La différence entre Li et H s'explique par l'existence pour le lithium d'un caractère p important pour les électrons de valence, propriété dont l'on tient compte en prenant une base 2s, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$, alors que pour l'hydrogène, on a une base constituée par la seule fonction 1s. Si l'on étudie séparément la réponse à la perturbation das électrons à caractère s et à caractère p, on peut constater que leurs oscillations respectives sont en opposition de phase et que par conséquent, l'hybridation s-p joue là encore un rôle important en particulier dans l'écrantage très

rapide de l'effet de surface. Le défaut d'électron à la "surface" de la chaîne de lithium provient du fait que la bande 2s du lithium est moins qu'à moitié remplie, ce qui n'est pas le cas pour la chaîne d'hydrogène (excès d'électron à la "surface"). Remarquons par ailleurs que l'interprétation analytique de l'écrantage est rendue difficile par la présence de 2 surfaces qui composent leurs effets. Il faudrait pouvoir étudier des chaînes de lithium ayant beaucoup plus de 20 atomes pour séparer les contributions de chacune des extrémités.

II.4.3. Conclusion de l'étude des amas alcalins

L'étude qui vient d'être faite donne des indications intéressantes sur le comportement des ions moléculaires d'atomes alcalins, et bien que l'approximation CNDO ne permette pas de tirer de conclusion dans l'absolu, spécialement de fournir des valeurs exactes des grandeurs énergétiques (la nouvelle paramétrisation est en effet insuffisante pour compenser la représentation approximative des effets de corrélation par le calcul), nous avons pu mettre en évidence le caractère métallique du lithium et du sodium, en faisant ressortir en particulier l'absence d'une bande interdite et l'importance de l'hybridation s-p, analyser et interpréter les alternances des intensités d'émission des ions Li_n^+ et la présence des agrégats pairs de sodium en phase vapeur. Par ailleurs, nous pouvons également conclure de tout ce qui précède que les amas ont la plus grande probabilité d'être émis sous forme linéaire (quitte à se mettre éventuellement ensuite sous une forme plus compacte), rejoignant en cela les résultats de Baetzold sur Cu_{19}, Ag_{19}, lesquels sont plus stables sous forme linéaire[24].

Enfin, nous avons pu retrouver quelques propriétés analogues à celles du solide : travail de sortie, oscillations de charge par exemple.

II.5. ETUDE AB-INITIO DE Cu_2 ET Cu_2^+

II.5.1. But de ce calcul

La question que nous nous sommes posée lors de l'étude des agrégats de cuivre par la méthode de Hückel, était de savoir s'il était légitime de ne considérer que le seul électron s de valence de l'atome de cuivre sans tenir compte des électrons d, alors que ces derniers jouent un rôle primordial dans la liaison entre atomes et dans l'énergie de cohésion dans le solide.

L'étude du paragraphe précédent a mis en évidence les avantages, mais aussi les inconvénients de l'approximation CNDO ; puisque nous nous bornons à un agrégat diatomique, il est préférable de faire appel à une méthode de calcul ab-initio, seul moyen d'une précision suffisante pour estimer le crédit que l'on peut accorder à notre hypothèse. Nous allons donc étudier la liaison Cu-Cu dans la molécule Cu_2 en tenant compte de tous les électrons, même ceux du coeur de l'atome, et nous déterminerons également quelques grandeurs relatives à l'ion Cu_2^+.

II.5.2. Description du calcul[51]

II.5.2.1. Bases d'orbitales atomiques

Nous présentons ici les principales étapes du calcul. Rappelons que dans ces méthodes ab-initio, un des problèmes essentiels est de trouver la base d'O.A. de Slater la plus correcte et la plus judicieuse, c'est-à-dire la plus à même de donner une valeur minimum de l'énergie de la molécule tout en ne rendant pas le temps de calcul trop important (cf. § I.2.).

Comme le numéro atomique du cuivre (Z = 29) est relativement élevé, nous avons choisi une "base minimale" (base 1s, 2s, 3s, 3p, 3d, 4s donnée par Wahl dans le programme BISON[52]) malgré les inconvénients que cela comporte quant au manque de

	Base I	Base II
4s	1,73	1,53
4p	1,44	2,94
3d	4,60	5,10
4d	-	2,134
1s	28,3386	
2s	10,5099	
2p	12,5485	
3s	5,1981	
3p	4,9102	

Tableau T.II.18 : Exposants des orbitales atomiques dans le calcul ab-initio de Cu_2 (bases I et II).

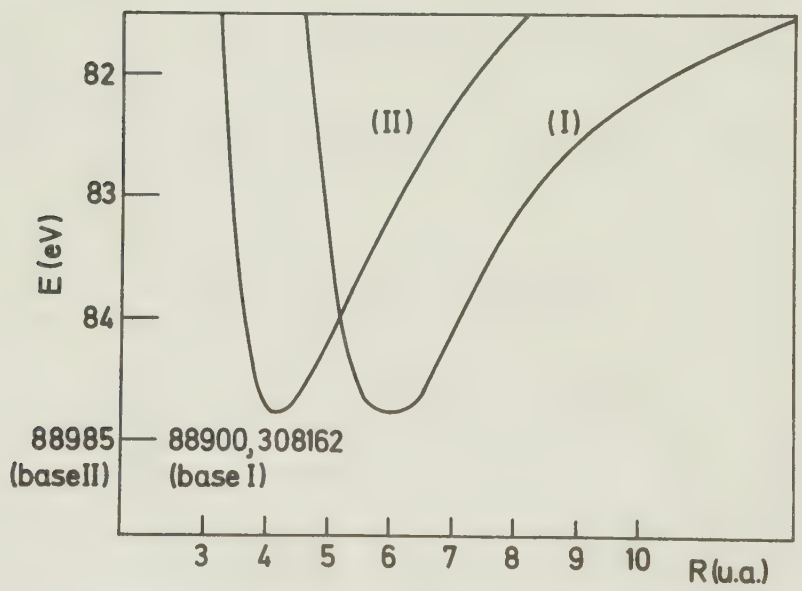


Figure II-14 : Calcul ab-initio de Cu_2 . Comparaison des résultats des calculs dans les bases I et II pour l'état $^1\Sigma_g^+$ (... $6\sigma_g^2$ $6\sigma_u^2$ $7\sigma_g^2$).

Les courbes sont translatées de sorte que les 2 minima aient la même ordonnée (88985 eV dans II et 88900,308162 eV dans I).

flexibilité. Nous l'avons toutefois complété par quelques composantes supplémentaires (orbitales virtuelles de polarisation qui, lorsqu'elles sont de type pπ ou dπ, ont un caractère "directionnel" et peuvent ainsi favoriser la formation de la liaison entre atomes) :

- une orbitale atomique 4pσ (calcul I). La base est alors du même type que celle utilisée par Nesbet[53] pour Mn_2. Elle comporte 24 O.A. : 16σ, 6π, 2δ.

- les composantes 4pσ, 4pπ, 4dσ, 4dπ, 4dδ (calcul II), soit au total 32 O.A. : 18σ, 10π, 4δ.

Dans les deux cas, les exposants des orbitales de Slater (tableau T.II.18) ont été obtenus par minimisation de l'énergie de l'état fondamental $^1\Sigma_g^+$ de configuration :

(1) $$^1\Sigma_g^+ \quad 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 \ldots 6\sigma_g^2 6\sigma_u^2 7\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 \ldots 3\pi_u^4 3\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4 \; .$$

Ce processus de minimisation sera détaillé davantage au chapitre III.4. dans l'étude de Al_2^-.

Nous avons employé le programme "ALCHEMY" (Bagus et coll.[54]) et les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 370/165.

II.5.2.2. Etats excités

A l'aide de la méthode des orbitales virtuelles[55] qui se trouve assez bien adaptée au cas des molécules homonucléaires[56] nous avons également calculé les énergies des états excités suivants de Cu_2 :

(2) $$^3\Sigma_u^+ \quad \ldots\ldots\ldots \; 6\sigma_g^2 6\sigma_u^2 7\sigma_g 7\sigma_u$$

(3) $$^1\Sigma_u^+$$

de fonctions d'onde

$$\left\{\begin{array}{l} \sigma_g\sigma_u \\ \bar{\sigma}_g\bar{\sigma}_u \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_g\bar{\sigma}_u + \bar{\sigma}_g\sigma_u) \end{array}\right. \quad \text{pour l'état triplet, et}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_g\bar{\sigma}_u + \bar{\sigma}_g\sigma_u) \quad \text{pour l'état singulet ;}$$

(4) $$^1\Sigma_g^+ \ldots\ldots\ldots 6\sigma_g^2 6\sigma_u^2 7\sigma_u^2$$

ainsi que l'état fondamental de Cu_2^+ :

(5) $$^2\Sigma_g^+ \ldots\ldots\ldots 6\sigma_g^2 6\sigma_u^2 7\sigma_g^1$$

Désignons par E_1 l'énergie correspondant à l'état (1) fondamental, par E_2, E_3 et E_4 celles des états excités. On a alors :

$$E_2 = E_1 + \varepsilon(7\sigma_u) - \varepsilon(7\sigma_g) - J(7\sigma_g 7\sigma_u)$$

(II.24) $$E_3 = E_2 + 2K(7\sigma_g 7\sigma_u)$$

$$E_4 = E_1 + 2\left[\varepsilon(7\sigma_u) - \varepsilon(7\sigma_g)\right] - 2\left[2J(7\sigma_g 7\sigma_u) - K(7\sigma_g 7\sigma_u)\right] + J(7\sigma_u 7\sigma_u) + J(7\sigma_g 7\sigma_g)$$

où $\varepsilon(7\sigma_u)$, $\varepsilon(7\sigma_g)$ représentent respectivement les niveaux d'énergie $7\sigma_u$, $7\sigma_g$; $J(7\sigma_g 7\sigma_u)$, $J(7\sigma_u 7\sigma_u)$, $J(7\sigma_g 7\sigma_g)$ et $K(7\sigma_g 7\sigma_u)$ sont les intégrales diélectroniques de Coulomb et d'échange[55].

II.5.3. Résultats

II.5.3.1. Influence de la base choisie

La figure II-14 montre les variations de l'énergie E_1 de l'état fondamental (1) $^1\Sigma_g^+$ de Cu_2 avec la distance internucléaire R. Nous voyons que R_e se situe aux environs de 6 bohrs pour la base I et de 4 bohrs pour la base II. Ce dernier résultat est assez voisin de la valeur expérimentale 4,18 ua (Aslund et coll.[19]). De même l'énergie d'ionisation déduite du théorème de Koopman passe de 4,18 eV dans la base I à 7,10 eV dans la base II, valeur comparable à la valeur mesurée qui est de 7,37 eV ± 0,10 eV (Cabaud[57]).

Le passage de la base I à la base II, laquelle avec un plus grand nombre d'orbitales de polarisation donne une plus grande souplesse au calcul, améliore très nettement les résultats. Nous rejoignons d'ailleurs la conclusion du calcul EHT de Cu_2 de Hare et coll.[20] d'après laquelle, l'adjonction des orbitales 4p améliore les résultats d'une manière très importante. Aussi dans la suite ne donnerons-nous plus que les résultats obtenus dans la base II.

II.5.3.2. Calcul SCF des états (1) à (5)

Les diverses courbes d'énergie potentielle sont tracées figure II-15.

Pour vérifier le comportement à grande distance interatomique R de nos résultats, nous avons calculé dans la base II les énergies de l'atome Cu et des ions Cu^+ et Cu^-, respectivement dans les états ^2S ($3d^{10}4s^1$), ^1S($3d^{10}$) et ^1S ($3d^{10}4s^2$) (tableau T.II.19). La comparaison des énergies atomiques et moléculaires ainsi que l'analyse des valeurs propres montrent que (cf. également l'analyse du § II.5.3.4.) :

(1) et (4) se dissocient en $\frac{1}{2}$(Cu+Cu) et $\frac{1}{2}$($Cu^+ + Cu^-$) ,
(2) se dissocie en (Cu + Cu) et
(3) se dissocie en ($Cu^+ + Cu^-$).
L'ion Cu_2^+ se dissocie en ($Cu + Cu^+$).

II.5.3.3. Liaison Cu-Cu

L'analyse des valeurs propres montre aussi que les états 3d de la molécule Cu_2 sont localisés autour de ∿ - 14,80 eV sur une largeur de 1,55 eV. Par ailleurs, le "niveau de Fermi" ($7\sigma_g$) est à - 7,02 eV, soit à environ 7,80 eV au-dessus des états d. Rappelons que les tables de Slater[58] donnent pour l'atome de cuivre un intervalle d'environ 3 eV entre les niveaux atomiques 3d et 4s. Signalons d'autre part que Itoh dans le calcul EHT de Cu_8 linéaire obtient comme nous l'avons déjà mentionné au § II.3.2 une bande d étroite à environ 2 eV au-dessous du niveau de Fermi correspondant, ce qui se situe bien dans une progression logique entre l'atome Cu, la chaîne Cu_8 et le solide pour lequel il y a un écart de 1,9 eV entre le sommet de la bande d et le niveau de Fermi[59].

Nous pouvons remarquer au passage un des défauts de la base choisie pour représenter Cu_2. La base II nous donne en effet une "bande" 3d à environ 8 eV au-dessous du niveau de Fermi ($7\sigma_g$) issu du niveau atomique 4s, qui est donc beaucoup plus profondément située dans l'échelle des énergies que ce à quoi on pourrait s'attendre devant la progression établie ci-dessus. Cette discordance provient probablement du fait que la base II, quoique donnant des constantes physiques pour Cu_2 très voisines des valeurs expérimentales, est encore trop étroite pour rendre avec une exactitude complète la disposition des niveaux d'énergie.

Par suite de la profondeur des niveaux d que donne notre calcul, leur élargissement du fait de la proximité des 2 atomes de cuivre est relativement faible comme dans le résultat de Itoh et il en résulte que les électrons d vont peu intervenir dans la liaison ainsi que le montre l'analyse de la population électronique sur chaque atome du niveau $7\sigma_g$ à la distance interatomique d'équilibre :

s	1,9715	
p	0,0171	(soit au total 2,0001 électrons dans le niveau $7\sigma_g$)
d	0,0115	

soit un taux de mélange s-d de 0,58 %. Corrélativement, la répar-

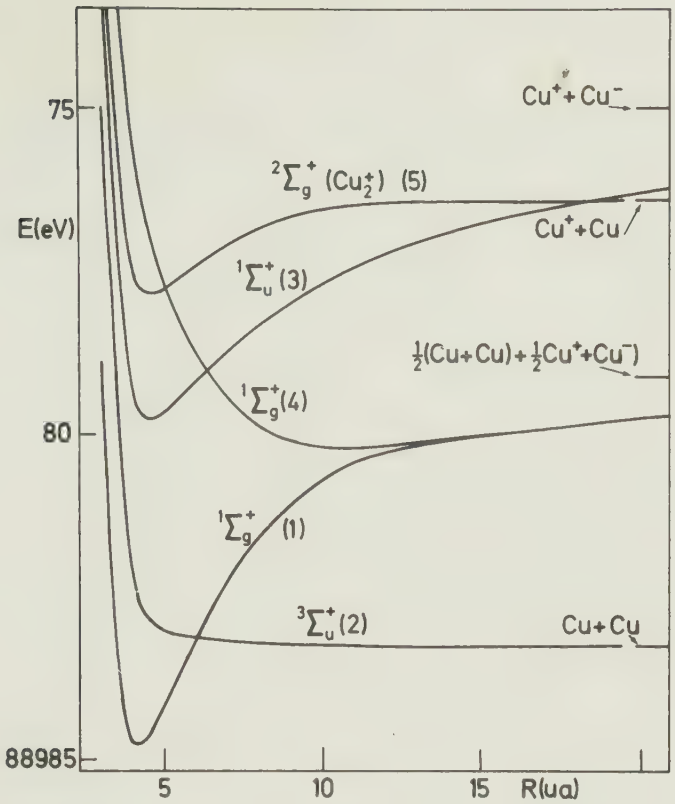


Figure II-15 : Energies des états $^1\Sigma_g^+$ (1) et (4), $^1\Sigma_u^+$ (3), $^3\Sigma_u^+$ (2) de Cu_2 et de l'état $^2\Sigma_g^+$ (5) de Cu_2^+ .

Pour R grand, (1) et (4) tendent vers les énergies atomiques $\frac{1}{2}$ (Cu+Cu+Cu^++Cu^-), (2) tend vers (Cu+Cu), (3) vers (Cu^++Cu^-) et (5) vers (Cu^++Cu).

Etats atomiques	E (eV)
Cu+Cu	88983,26396
½(Cu+Cu+Cu^++Cu^-)	88979,14837
Cu^++Cu^-	88975,03278
Cu+Cu^+	88976,46189
Cu	44491,63198
Cu^-	44490,20287
Cu^+	44484,82991

Tableau T.II.19 : Energies des produits de dissociation de Cu_2 et Cu_2^+ (les états atomiques sont donnés dans le texte).

Répartition électronique dans les états d						
	$6\sigma_g$	$6\sigma_u$	$3\pi_u$	$3\pi_g$	$1\delta_g$	$1\delta_u$
s	0,0097	-0,0032	–	–	–	–
p	–	-0,0035	0,0007	0,0010	–	–
d	1,9902	2,0067	3,9993	3,9990	4,0000	4,0000

Tableau T.II.20 .

tition électronique dans les états d est donnée dans le tableau T.II.20. Nous voyons que les électrons peuplant les niveaux qui proviennent de l'état atomique 3d ont presque uniquement un caractère d et cela malgré la liaison entre les deux atomes, alors que les électrons $7\sigma_g$ qui sont "responsables de la liaison" ont principalement un caractère s (résultat en accord avec celui de Hare et coll. en EHT).

Il paraît donc légitime lors d'un calcul Hückel sur des agrégats de cuivre d'une dizaine d'atomes ou moins, de ne considérer que les électrons s. Les résultats de Itoh[23] viennent d'ailleurs étayer ce choix et montrent que cette approximation est encore très correcte même pour Cu_8.

Rappelons enfin le fait déjà signalé au § II.3.5. qu'à la distance d'équilibre, les mesures de Kant et McCaffrey[38] donnent pour l'état fondamental de Cu_2 un état $^1\Sigma_g^+$, donc à "couche fermée", c'est-à-dire que contrairement à Mn_2[53], la molécule Cu_2 n'est pas magnétique, en accord avec le caractère hydrogénoïde du cuivre mis en évidence un peu plus haut.

II.5.3.4. Interaction de configuration 2×2 pour les états (1) et (4) de Cu_2

Nous avons dit au chapitre I.2.7. que le calcul variationnel SCF effectué sur la configuration unique $\ldots 6\sigma_g^2 6\sigma_u^2 7\sigma_g^2$ de l'état $^1\Sigma_g^+$ risque d'être imparfait par suite de l'utilisation d'une base d'O.A. limitée, et qu'en particulier la méthode des O.M., relativement satisfaisante pour $R \sim R_e$, tombe complètement en défaut pour $R \to \infty$ car la fonction d'onde à un seul déterminant ne se "dissocie" pas en des atomes à l'état neutre uniquement, mais en un mélange d'atomes à l'état neutre et à l'état d'ions positif et négatif.

A titre d'illustration, prenons en effet l'exemple simple de la molécule H_2 dans son état fondamental $^1\Sigma_g^+$. Elle donne une image assez correcte de Cu_2 puisque, d'après le paragraphe précédent, l'atome de cuivre tend à avoir un comportement hydrogénoïde.

Pour $R \sim R_e$, la configuration de H_2 est $\sigma_g^2(1s)$ avec la fonction d'onde :

$$\sigma_g(1s) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (1s_A + 1s_B)$$

où S est l'intégrale de recouvrement $\int 1s_A(1)1s_B(1)d\tau_1$ et où A et B représentent les 2 atomes de la molécule. La fonction d'onde moléculaire s'écrit[55] :

$$\psi^{MO}_{R\sim R_e} = |\sigma_g\bar{\sigma}_g| = \frac{1}{2(1+S)}\left[|1s_A(1)+1s_N(s)\|\overline{1s_A}(2)+\overline{1s_B}(2)|\right] \quad \text{(II.25)}$$

Lorsque $R \to \infty$, $S \to 0$ et

$$\psi^{MO} \to \psi^{MO}_{\infty} = \frac{1}{2}\Big[\underbrace{|1s_A(1)\overline{1s_A}(2)|}_{1} + \underbrace{|1s_A(1)\overline{1s_B}(2)|}_{2} + \underbrace{|1s_B(1)\overline{1s_A}(2)|}_{3} + \underbrace{|1s_B(1)\overline{1s_B}(2)|}_{4}\Big] \quad \text{(II.26)}$$

(Dans l'expression ci-dessus, les chiffres 1 et 2 entre parenthèses dans les expressions de $1s_A$ et $1s_B$ repèrent les deux électrons occupant l'orbitale moléculaire).

Les termes 2 et 3 dans (II.26) correspondent à un produit de dissociation correct, c'est-à-dire à deux atomes H dans l'état fondamental. Mais les termes supplémentaires 1 et 4 correspondent à une configuration telle que les deux électrons (1) et (2) sont réunis soit sur l'atome A, soit sur l'atome B suivant le schéma

$$H_A^- + H_B^+ \text{ (terme 1) ou } H_A^+ + H_b^- \text{ (terme 4)} ,$$

qui représente donc une configuration ionique.

La fonction d'onde moléculaire ψ^{MO} à une seule configuration apparaît donc comme insuffisante pour conduire à une dissociation correcte. Il faut donc prendre une fonction d'onde mélange de configurations.

En effet, la configuration diexcitée $^1\sum_g^+(\sigma_u^2)$ avec :

$$\sigma_u(1s) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}\left[1s_A(1) - 1s_B(1)\right]$$

donne à l'infini :

I.27) $$\psi_\infty'^{MO} = |\sigma_u\overline{\sigma}_u| = \frac{1}{2}\Big[|1s_A(1)\overline{1s_A}(2)| + |1s_B(1)\overline{1s_B}(2)| - |1s_A(1)\overline{1s_B}(2)| - |1s_B(1)\overline{1s_A}(2)|\Big]$$

de mêmes produits de dissociation que (II.25).

Les éléments de matrice de l'hamiltonien électronique sur les deux configurations

$$\langle\sigma_g^2|H|\sigma_g^2\rangle \quad \text{et} \quad \langle\sigma_u^2|H|\sigma_u^2\rangle$$

sont égaux à l'infini (cf. par exemple les courbes 1 et 4 de la figure II-15 pour Cu_2). Les deux fonctions d'onde moléculaires se mélangent donc à poids égal à l'infini grâce au terme de couplage

$$\langle\sigma_g^2|H|\sigma_u^2\rangle$$

qui n'est autre que l'intégrale d'échange $K(\sigma_g\sigma_u)$. Ce terme lève la dégénérescence des deux configurations à l'infini. Les combinaisons linéaires des 2 fonctions d'onde :

$$\psi^{MO} - \psi_\infty'^{MO} \quad \text{et} \quad \psi_\infty^{MO} + \psi_\infty'^{MO}$$

diagonalisent l'hamiltonien électronique dans la base des deux configurations (cf. § I.2.7.). L'une des deux combinaisons donne :

I.28) $$\psi_\infty = \frac{1}{2}\left[\psi^{MO} - \psi_\infty'^{MO}\right] = \frac{1}{2}\Big[|1s_A(1)\overline{1s_B}(2)| + |1s_B(1)\overline{1s_A}(2)|\Big]$$

qui représente bien la fonction de 2 atomes H neutres dans leur état fondamental. La fonction ψ_∞ donne donc la dissociation correcte

$$H_2 \rightarrow 2H\ .$$

Examinons à présent le cas de la molécule He_2. Cette molécule, dans son état fondamental $^1\Sigma_g^+$, donne directement une dissociation correcte car la configuration $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$ comprend déjà les deux orbitales moléculaires "associées". En effet, à l'infini :

$$\psi_\infty^{MO} = |\sigma_g\overline{\sigma}_g\sigma_u\overline{\sigma}_u| = \frac{1}{4}\Big[|1s_A(1) + 1s_B(1)|.|\overline{1s_A}(2) + \overline{1s_B}(2)|. \\ . |1s_A(3) - 1s_B(3)|.|\overline{1s_A}(4) - \overline{1s_B}(4)|\Big] \tag{II.29}$$

donne, compte tenu des propriétés des déterminants, 4 fois le même terme d'où :

$$\psi_\infty^{MO} = \Big[|1s_A(1)\overline{1s_A}(2)1s_B(3)\overline{1s_B}(4)|\Big] \tag{II.30}$$

ce qui correspond à la configuration des deux atomes neutres dans l'état fondamental :

$$He\ ^1S(1s_A^2) + He\ ^1S(1s_B^2) .$$

Remarquons que l'exemple de He_2 est représentatif de toutes les couches complètes, et que ces dernières fournissent automatiquement une dissociation correcte.

Revenons maintenant au cas de Cu_2. Dans son état fondamental, les O.M. $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$ à $6\sigma_g^2 6\sigma_u^2$, $1\pi_u^4 1\pi_g^4$ à $3\pi_u^4 3\pi_g^4$ et $1\delta_g^4 1\delta_u^4$ donnent, comme dans le cas de He_2 une dissociation correcte. La couche $7\sigma_g^2$ pose par contre le même problème que la molécule H_2. Nous devons alors rechercher quelles sont les configurations susceptibles d'interagir avec $7\sigma_g^2$. Les seules possibles sont celles de même symétrie que la configuration de l'état fondamental. Dans le cas présent, nous allons donc avoir une interaction entre les états (1) $(7\sigma_g^2)$ et (4) $(7\sigma_u^2$, : configuration diexcitée, comme dans le cas de H_2) de symétrie $^1\Sigma_g^+$. La matrice de l'interaction s'écrit :

$$\begin{vmatrix} E_1 & K(7\sigma_g 7\sigma_u) \\ K(7\sigma_g 7\sigma_u) & E_4 \end{vmatrix} \tag{II.31}$$

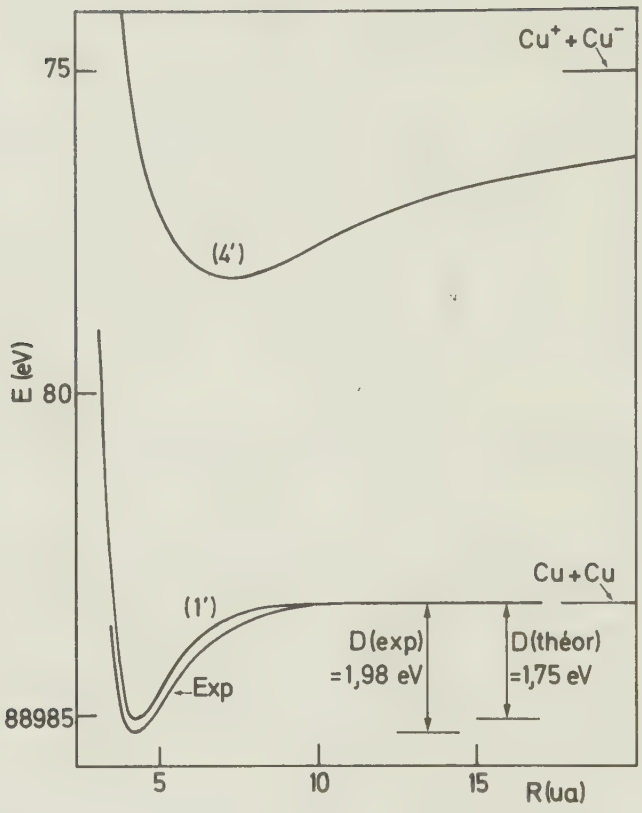


Figure II-16 : Energies des états (1') et (4') de Cu_2 ($^1\Sigma_g^+$) après interaction de configurations.

(1') tend vers (Cu + Cu), (4') vers ($Cu^+ + Cu^-$).

La courbe expérimentale est reprise d'après Aslund et coll.(réf. 19).

	Expé.	Théor.
R_e(u.a.)	4,18	4,24
D_2(eV)	1,98	1,75
PI_2(eV)	7,35	7,10

Tableau T.II.21 : Comparaison expérience-théorie pour Cu_2 .

D_2 = énergie de dissociation. PI_2 = potentiel d'ionisation de Cu_2 .

Les nouvelles énergies, valeurs propres de la matrice (II.31), correspondent à de nouveaux états (1') et (4') et s'écrivent :

$$\lambda = \frac{1}{2}\left[E_1 + E_4 \pm \sqrt{(E_1-E_4)^2 + 4K(7\sigma_g 7\sigma_u)}\right] \quad \text{(II.32)}$$

Leurs valeurs en fonction de R sont portées figure II-16 ainsi que la courbe expérimentale à titre de comparaison. Pour R grand, (1') et (4') conduisent, d'après ce qui précède, à la dissociation correcte :

$$(1') \rightarrow Cu + Cu$$

$$(4') \rightarrow Cu^+ + Cu^-$$

Après interaction de configuration 2×2, nous obtenons un très bon accord entre les deux courbes d'énergie potentielle, expérimentale et théorique, et les valeurs des principales grandeurs sont très voisines (tableau T.II.21). Il est d'ailleurs assez satisfaisant de constater que l'énergie de dissociation calculée est un peu inférieure à la valeur expérimentale, qui doit constituer une limite supérieure des valeurs calculées d'après le théorème des variations[60].

II.5.3.5. Remarques et conclusion de l'étude de Cu_2

En dépit du bon accord entre nos résultats et les valeurs mesurées des constantes physiques de la molécule Cu_2, certains défauts de notre calcul peuvent être signalés. Nous avons déjà vu en effet que les états 3d que nous obtenons sont situés bien trop au-dessous du niveau de Fermi. Par ailleurs, on peut constater que notre base d'orbitales atomiques représente assez mal l'ion Cu^- ; on trouve ainsi que l'énergie de Cu^- se situe à environ 1,4 eV *au-dessus* de l'énergie de l'atome neutre Cu (tableau T.II.19) alors que le cuivre a une affinité électronique de l'ordre de 1,3 eV (1,225 eV ± 0,010 eV[37]), et que par conséquent, dans l'échelle des énergies, Cu^- devrait se placer un peu *au-dessous* de Cu. Il est donc certain que nos calculs pourraient être améliorés avec l'emploi d'une base d'O.A. plus étendue, par exemple une base "à double zéta", avec deux composantes par orbitale atomique.

Nous pouvons toutefois considérer que dans l'ensemble nos résultats sont assez satisfaisants compte tenu de l'étroitesse de notre base. Il est néanmoins probable que le bon accord que nous observons entre nos résultats et l'expérience vient de ce que l'atome de cuivre a un caractère hydrogénoïde. Nous verrons en effet plus loin (§ III.4.) qu'une base beaucoup plus importante est nécessaire pour l'étude de Al_2, car Al, bien que de numéro atomique plus faible que Cu, a une structure électronique plus complexe qui n'est pas aussi facile à représenter de manière relativement correcte que la structure du cuivre.

II.6. CONCLUSION DU CHAPITRE II

Nous avons eu l'occasion au cours de ce chapitre de faire appel à des méthodes de calcul très diverses pour déterminer les propriétés des petits amas d'éléments du groupe I.

Dans l'ensemble, on peut constater que les calculs permettent d'analyser avec profit les caractéristiques de ces amas et de les mettre en relation avec les faits expérimentaux. Le fait essentiel qui ressort de ce chapitre est que les expériences d'émission ionique constituent un excellent moyen pour étudier les propriétés de stabilité relative des amas.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence le fait que les alternances dans l'émission des ions Cu_n^+, Li_n^+, Ag_n^-, Ag_n^+ étaient en liaisons directes avec la stabilité de ces ions et leurs propriétés électroniques (PI_n et AE_n). Il est assez satisfaisant en outre de voir que, bien que l'approximation des liaisons fortes soit connue pour décrire assez mal les bandes larges, elle nous ait permis de retrouver aussi bien les propriétés des agrégats Cu_n et Ag_n alors que précisément la structure électronique de ces deux métaux se caractérise par l'existence de bandes 4s ou 5s larges.

Ce chapitre constitue donc une bonne illustration des règles de correspondance énoncées au chapitre I.3.

o o
o

CHAPITRE III

ELEMENTS DES GROUPES II ET III

III.1. INTRODUCTION

Les conclusions du chapitre II nous ont incité à envisager l'étude systématique d'amas d'atomes ayant une structure électronique externe un peu plus complexe, par exemple avec 2 ou 3 électrons de valence, c'est-à-dire le cas des éléments appartenant aux colonnes II et III du tableau périodique. Nous inclurons en outre dans ce chapitre certains résultats relatifs aux métaux de transition (groupe VIII : Ni par exemple) dont le comportement a certains traits communs avec celui des éléments du groupe II-A.

Nous avons donc recherché tout d'abord si des agglomérats de ces éléments peuvent apparaître dans des expériences d'E.I.S. et dans l'affirmative, quelles sont leurs propriétés. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux agrégats hétéronucléaires dont le comportement apporte de précieuses indications sur leur structure électronique.

Après l'exposé des résultats expérimentaux, nous nous attacherons à les interpréter, principalement grâce à l'approximation de Hückel dont l'utilisation s'est révélée très fructueuse au chapitre précédent (§ II.3.) et que nous appliquerons surtout aux amas hétéronucléaires Be_mCu_n et Al_pCu_n qui conduisent, comme nous le verrons, à des conclusions très intéressantes.

L'hybridation s-p dans les chaînes de béryllium sera étudiée à part, d'abord à partir d'une variante de l'approximation de Hückel qui sera introduite plus en détail au chapitre IV, puis dan l'approximation CNDO dont nous avons constaté l'intérêt dans ce domaine au chapitre précédent (§ II.4.).

Un paragraphe en fin de chapitre sera réservé à l'ion Al_2^- dont les propriétés seront déterminées par un calcul ab-initio, ainsi que cela a déjà été fait pour Cu_2 et Cu_2^+ au chapitre précédent.

III.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons étudié l'émission d'ions secondaires polyatomiques par les éléments suivants : Be, Mg, Al, quelques alliages (CuBe, CuAl, AlCu) ainsi qu'un composé, Cr_5Al_8. Nous disposons en outre de résultats sur le calcium et les métaux de la première série de transition (rappelons que le cas du chrome, de propriété tout à fait différentes, a déjà été traité à part au chapitre II.2.2.). Nous mentionnons aussi à l'occasion les données sur des agrégats des éléments des groupes II et III fournies par d'autres techniques expérimentales.

III.2.1. Groupe II-A et 1ère série de transition

Les courbes d'intensités d'émission des ions Be_n^+, Mg_n^+ et Ca_n^+ (figure III-1) ont toutes trois un caractère commun : décroissance très rapide et sans oscillation quand n augmente. En outre, si nous avons pu observer des ions Be_6^+ (et même Be_7^+) quoique d'intensités extrêmement faibles, les amas de magnésium que nous avons obtenus ne dépassent pas 3 atomes*, Mg_4^+ ayant probablement une intensité inférieure à la limite de sensibilité de notre appareil. Quant aux agrégats Ca_n^+ (émission d'un alliage AlCa[3,4]), seuls sont émis les ions Ca^+ et Ca_2^+. Signalons au passage que l'émission des ions monoatomiques Be^+, Mg^+ et Ca^+ est particulièrement intense (beaucoup plus intense par exemple, toutes choses égales par ailleurs, que l'émission de Cu^+ par le cuivre pur).

*Notons que certaines études sur la molécule Mg_2 montrent qu'elle serait moins stable que Na_2 ou Al_2 et lui attribuent une énergie de dissociation comprise entre 0,05 eV et 0,3 eV[1,2].

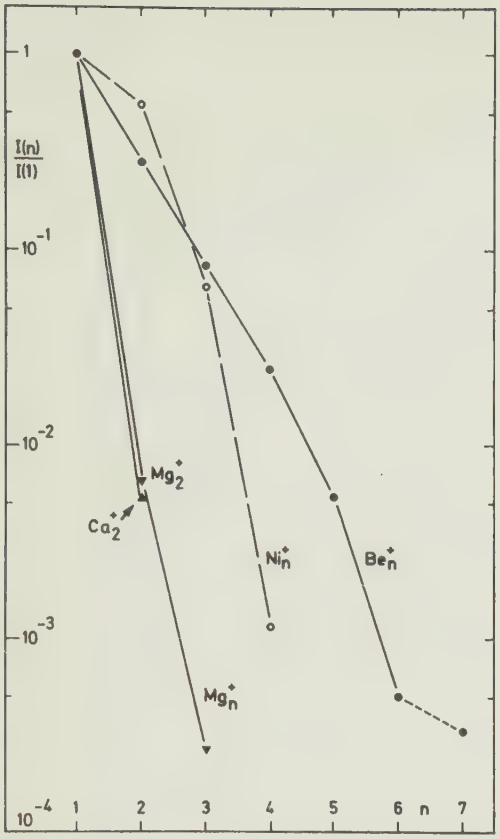


Fig. III-1 :

Emission secondaire d'ions moléculaires X_n^+ en fonction de n des éléments II-A et du nickel.

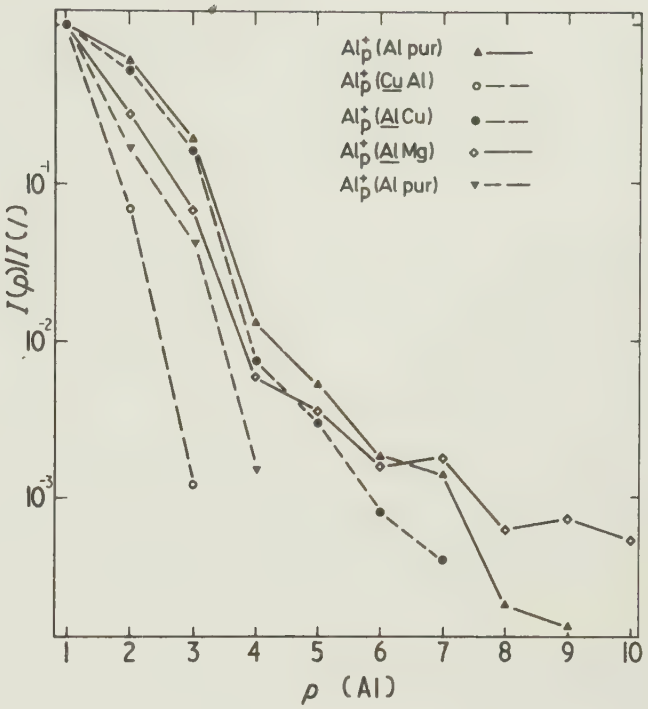


Fig. III-2 :

Intensités relatives en fonction de p des ions Al_p^+ émis par l'aluminium pur ou allié :

▲ Al pur; ▼ Al pur (réf. 10);

○ Alliage CuAl; ● alliage AlCu;

◇ Alliage AlMg (réf. 11a, ions primaires Xe^+ 13 keV).

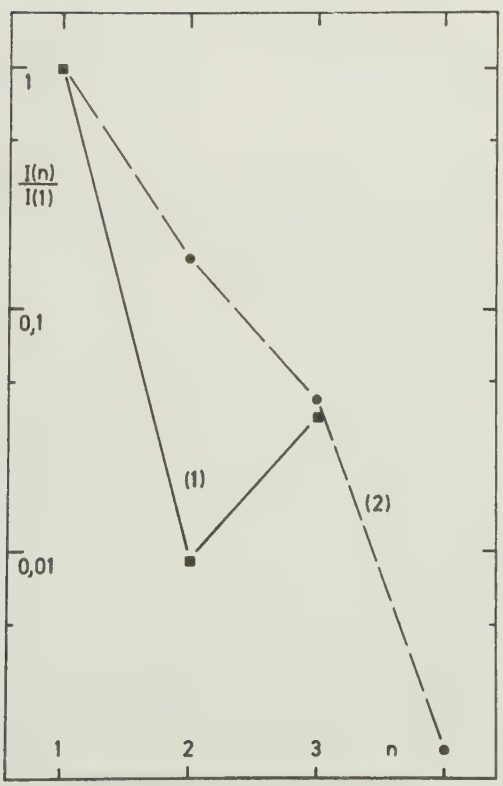


Fig. III-3 :

Ions moléculaires des éléments III-B (Al, In).

(1) $I(In_n^+)/I(In^+)$: E.H.D. (réf.15);

(2) $I(Al_n^+)/I(Al^+)$: E.I.S. (réf.10).

En résumé, les agrégats d'atomes du groupe II-A semblent donc de plus en plus difficiles à former quand on passe du béryllium au calcium, c'est-à-dire à mesure que l'on va vers les éléments les plus lourds.

En ce qui concerne les éléments de transition, des courbes expérimentales relatives à Ti, V, Mn, Ni ont été données par Blaise et coll.[5]. Elles montrent également ce même caractère de décroissance rapide de l'intensité d'émission lorsque la taille de l'amas augmente ($n \leq 4$). Remarquons que Oechsner et coll.[6] dans des expériences sur l'émission des agrégats neutres par le nickel trouvent uniquement les molécules diatomiques Ni_2, mais aucune molécule de 3 atomes.

Toutes les données d'E.I.S. qui viennent d'être mentionnées sont en accord avec un certain nombre de résultats connus par ailleurs en spectrométrie de masses de sources à étincelles pour Be, Mg, Ti[7,8] et Ca (émission à partir de CaF_2[9]).

III.2.2. Aluminium (groupe III-B)

L'émission ionique de l'aluminium présente quant à elle certaines particularités que nous allons à présent détailler.

III.2.2.1. Ions positifs

La figure III-2 montre les variations de $I(Al_p^+)/I(Al^+)$ avec p dans le cas de l'aluminium pur ou engagé dans divers alliages. Dans la plupart des expériences (voir aussi la référence (10)), on observe une décroissance générale, beaucoup moins rapide cependant que dans l'émission du béryllium ou du magnésium, mais cette décroissance est ponctuée de points anguleux plus ou moins marqués en p = 3,5 et même de maximums secondaires en Al_7^+ principalement, et en Al_9^+, donc pour toutes les valeurs impaires de p. Signalons que Poschenrieder et coll.[11] ont décelé dans l'émission d'un alliage AlMg bombardé par des ions Xe^+ de 13 keV, des ions Al_p^+ jusqu'à p = 18, mais au-delà de p = 14, les intensités deviennent très faibles.

Sur les spectres à étincelles de l'aluminium[8,12,13,14], on peut également remarquer un point anguleux en Al_5^+ et un maximum très marqué en Al_7^+, en bon accord avec les résultats de l'E.I.S..

Cette tendance à un léger renforcement de l'émission des ions impairs de Al se retrouve dans le cas de l'indium. Colby et Evans[15] ont obtenu des ions In_n^+ par la méthode électrohydrodynamique (cf. E.H.D. § I.1.4.) à partir de l'alliage Cerrolow 117 (formé de 6 éléments dont l'indium) à l'état liquide. La courbe des intensités d'émission en fonction de n (figure III-3) montre des dents de scie analogues à celles rencontrées au chapitre II, avec :

$$\left.\begin{matrix} I(In^+) \\ I(In_3^+) \end{matrix}\right\} \gg \left\{\begin{matrix} I(In_2^+) \\ I(In_4^+) \end{matrix}\right.$$

(l'ion In_4^+ n'a en effet pas pu être décelé). Les alternances de l'indium qui apparaissent dans l'expérience sont plus nettes que celles que donne l'aluminium en E.I.S. et ce fait peut être mis en parallèle avec le cas des alcalins où le césium, en E.H.D., montre des alternances tandis que le sodium, en E.I.S., n'en a pas (§ II.2.4.). La méthode électrohydrodynamique, appliquée aux éléments facilement fusibles, a en effet l'intérêt d'être moins brutale que le bombardement ionique, et de donner lieu à la formation relativement aisée des ions polyatomiques (cf. l'expérience de Mahoney et coll. § II.2.4.). Il pourrait y avoir également dans l'indium un effet d'écran des électrons d, effet qui n'existerait pas pour l'aluminium.

L'aluminium et l'indium semblent donc montrer une émission relativement plus facile d'ions à nombre impair d'atomes comme dans le cas des métaux nobles au chapitre II. Nous ne reviendrons plus dans la suite sur le cas de l'indium que nous avons mentionné ici uniquement pour faire remarquer que les particularités du spectre des ions positifs de l'aluminium ne sont pas fortuites, mais qu'elles se situent bien dans la ligne d'une certaine parenté des propriétés des ions moléculaires d'éléments d'une même colonne

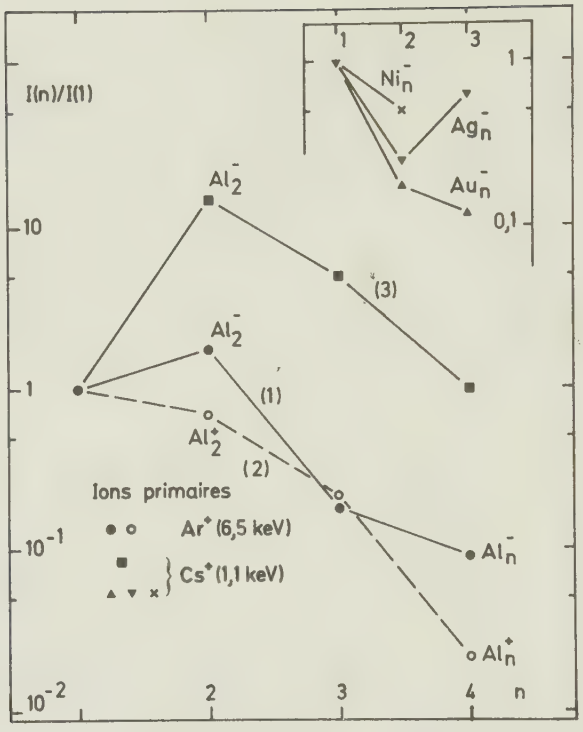


Fig. III-4 :

Ions moléculaires négatifs de Al en E.I.S.

(1) : Al_n^- (ions primaires Ar^+ 6,5 keV);

(3) : Al_n^- (ions primaires Cs^+ 1,1 keV, réf. 16).

(2) : rappel de l'émission des ions Al_n^+ (Ar^+ 6,5 keV) pour comparaison.

En cartouche, ions Ni_n^-, Au_n^-, Ag_n^- (Cs^+ 1,1 keV, réf. 16) indiqués pour comparaison.

du tableau périodique, parenté que nous avons déjà rencontrée au cours du chapitre II dans le cas des alcalins ou des métaux nobles.

III.2.2.2. Ions Al_p^-

Sur la figure III-4, nous pouvons comparer l'émission des ions Al_p^- (courbe 1) et Al_p^+ (courbe 2). L'ion Al_2^- a la particularité de donner lieu à un pic d'émission bien marqué ce qui contraste nettement avec l'émission de Al_2^+ pour lequel $I(Al_2^+) < I(Al^+)$, ou même avec l'émission d'autres ions négatifs tels que Cu_2^- (Fig. III-5), Au_2^- ou Ni_2^- (Fig. III-4) pour lesquels $I(X_2^-) < I(X^-)$ (mesures de Krohn par bombardement avec des ions Cs^+ de 1,1 keV[16]). Notre résultat est bien conforme à celui de Krohn (courbe 3, Fig. III-4)[16] d'après lequel les ions Al_2^- sont 15 fois plus intenses que les ions Al^-*.

En conclusion, quel que soit le type de projectile employé, ions Ar^+ ou Cs^+, l'ion Al_2^- est émis plus facilement que l'ion Al^- et l'on a :

$$\frac{I(Al_2^-)}{I(Al^-)} >> \frac{I(Al_2^+)}{I(Al^+)}$$

Nous analyserons le comportement spécial de l'ion Al_2^- au paragraphe III.4.

III.2.3. Bombardement ionique de composés

Nous avons vu au chapitre II.2. que les caractéristiques de l'E.I.S. d'un composé constitué d'éléments de structures électroniques différentes peuvent apporter des informations utiles sur le comportement d'un élément et mettre en évidence l'influence du nombre d'électrons de valence suivant le nombre d'atomes étrangers au

*Rappelons que le bombardement par des ions primaires alcalins facilite beaucoup l'émission des ions négatifs, ainsi que nous l'avons déjà précisé au § II.2.1.

sein d'un groupement polyatomique. Cette perspective nous a donc amené à combiner au cuivre dont on connaît le comportement en E.I.S. (Chap.II), des éléments tels que le béryllium (groupe II-A) ou l'aluminium (groupe III-B).

Nous avons donc étudié l'émission d'ions polyatomiques d'un alliage CuBe à 2 % en masse de Be, et de deux alliages cuivre-aluminium, l'un (alliage A) de composition CuAl à 7 % d'Al en masse et l'autre (alliage B) AlCu à 4 % de Cu en masse. Enfin, nous avons aussi bombardé le composé Cr_5Al_8 [17] pour vérifier, par comparaison avec le cas de CuAl, si l'introduction d'un atome de chrome à la place d'un atome de cuivre dans un agrégat d'aluminium conduit bien aux mêmes conclusions, autrement dit pour vérifier s'il est juste de classer les très petits agrégats de chrome dans la même catégorie que ceux de cuivre suivant l'hypothèse du § II. 2.2..

III.2.3.1. Alliage CuBe

Sur la figure III-5 sont portées les intensités relatives en fonction de n(Cu), nombre d'atomes de cuivre de l'agrégat ($n(Cu) \leq 4$), des ions secondaires Cu_n^+, $BeCu_n^+$, $Be_2Cu_n^+$ (en traits pleins) et Cu_n^- (en pointillés) [18]*.

Il est très intéressant de constater que tous les ions positifs manifestent le comportement en dents de scie caractéristique; en particulier, les intensités des ions Cu_n^+ ont les mêmes alternances que dans le cuivre pur avec renforcement des ions impairs. Le même phénomène se produit également pour les ions $BeCu_n^+$ et $Be_2Cu_n^+$ qui présentent des maximums secondaires pour n(Cu) impair (n = 1 ou 3).

---

*Les ions Cu_n^- ne semblent pas présenter de particularité dans leur comportement ; toutefois, il faut signaler que dans ces expériences, leurs intensités d'émission sont très faibles. Nous n'en tirerons donc aucune conclusion quant à l'existence d'éventuelles alternances analogues à celles des Ag_n^- étudiés par Hortig et Müller (§ II.2.1.).

Ces résultats signifient tout simplement que l'adjonction d'un ou 2 atomes de béryllium à des agrégats de cuivre ne modifie pas le comportement de ces derniers. En outre, l'amplitude des alternances reste pratiquement la même que dans le cas des ions Cu_n^+.

Cette expérience est une nouvelle vérification de la règle (II) puisque les atomes de béryllium ont deux électrons de valence et ne changent donc pas la parité totale du nombre d'électrons dans les ions $Be_mCu_n^+$ (cf. Chap.I.3.).

III.2.3.2. Alliages cuivre-aluminium

III.2.3.2.1. *Ions Al_p^+*

Sur les courbes des intensités des ions Al_p^+ (Fig. III-2), on retrouve le fait bien connu que l'émission des ions X_n^+ par l'élément X d'un alliage XY (en l'occurrence AlCu) est pratiquement la même que pour l'élément X pur. Au contraire, l'effet de la "dilution"[19,20] se fait sentir dans l'émission de Al_p^+ par l'alliage A (CuAl, figure III-2). Ce dernier est en effet trop pauvre en aluminium pour que des agrégats de plus de trois atomes d'aluminium puissent se former. D'après les mécanismes d'émission décrits au chapitre I.3., cela nécessiterait en effet le voisinage en surface d'au moins quatre atomes d'aluminium, événement très peu probable vu la dispersion de l' "impureté" Al au sein de la matrice de cuivre.

III.2.3.2.2. *Ions $Al_pCu_n^+$*

Analysons le comportement très intéressant des intensités de ces ions en fonction des deux variables n et p.

III.2.3.2.2.1. *Variations avec n(Cu)*

Sur la figure III-6, nous observons un exemple de renversement d'alternances analogue à celui signalé § II.2.2. sur les ions $CrCu_n^+$. En effet, les maximums qui ont lieu en n impair pour

les ions Cu_n^+ et $Al_2Cu_n^+$, se produisent au contraire pour n pair dans le cas des ions $AlCu_n^+$ et $Al_3Cu_n^+$.

Ces courbes montrent en fait trois renversements successif des alternances, à chaque atome supplémentaire d'aluminium ajouté aux agrégats de cuivre, et ces renversements s'expliquent très bien à partir de la règle (II) du chapitre I puisque l'aluminium a un nombre impair d'électrons de valence : l'addition d'un nombr impair d'atomes d'aluminium à un ion Cu_n^+ renverse en effet la parité de son nombre total d'électrons. Notons qu'un changement de comportement se produit également pour les ions négatifs (courbes de Cu_n^- et $AlCu_n^-$, Fig.III-6).

III.2.3.2.2.2. *Variations avec p(Al)*

Là encore (figure III-7) un certain renversement des alternances apparaît, mais il est moins net que dans le cas précédent, ce qui n'est guère surprenant puisque les alternances dans l'émission de Al sont les plus visibles pour des valeurs de p (p = 7 et 9) relativement plus élevées que dans cette expérience. Nous voyo cependant que l'émission des ions Al_pCu^+ et $Al_pCu_3^+$ est favorisée si p est pair (p = 2), alors que pour $Al_pCu_2^+$, il n'y a pas d'alternance : le "maximum" en p = 2 a disparu.

L'effet d'alternance des ions Al_pCu^+ est mieux mis en relief, comme on pouvait s'y attendre, sur la courbe relative à l'alliage B (matrice d'Al) à cause de la plus forte concentration d'aluminium.

La conclusion de toutes ces expériences est que l'émission des ions $Al_pCu_n^+$ est favorisée si le nombre total d'atomes, (n+p), est impair, et cela même si n ou p sont nuls.

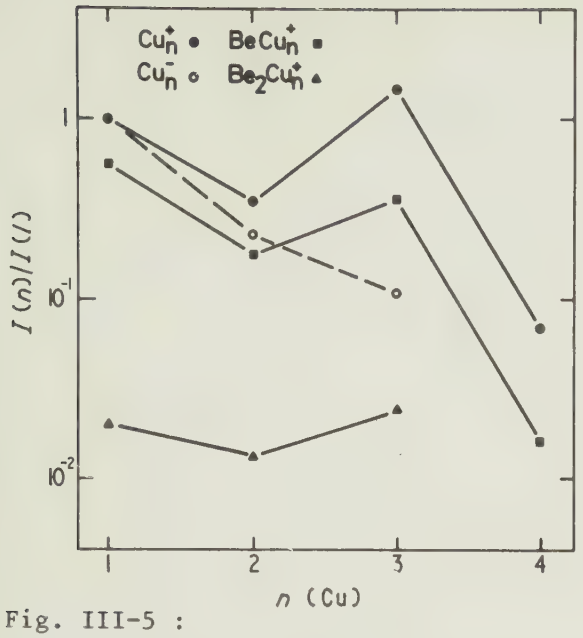


Fig. III-5 :

Intensités relatives I(n)/I(1) en fonction de n des ions $Cu_nBe_m^+$ (m = 0, 1, 2) émis par l'alliage CuBe (ions primaires Ar^+ 6,5 keV).

Intensités des ions positifs en traits pleins, des ions Cu_n^- en pointillés.

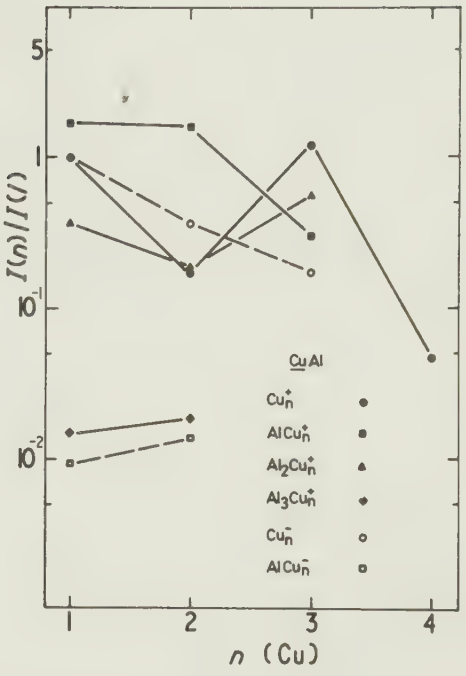


Fig. III-6 :

Intensités relatives des ions secondaires $Al_pCu_n^{\pm}$ (p=0,1,2,3) émis par l'alliage CuAl en fonction de n(Cu).

Les intensités $I(AlCu_n^-)$ ont été divisées par 10 pour clarifier la figure.

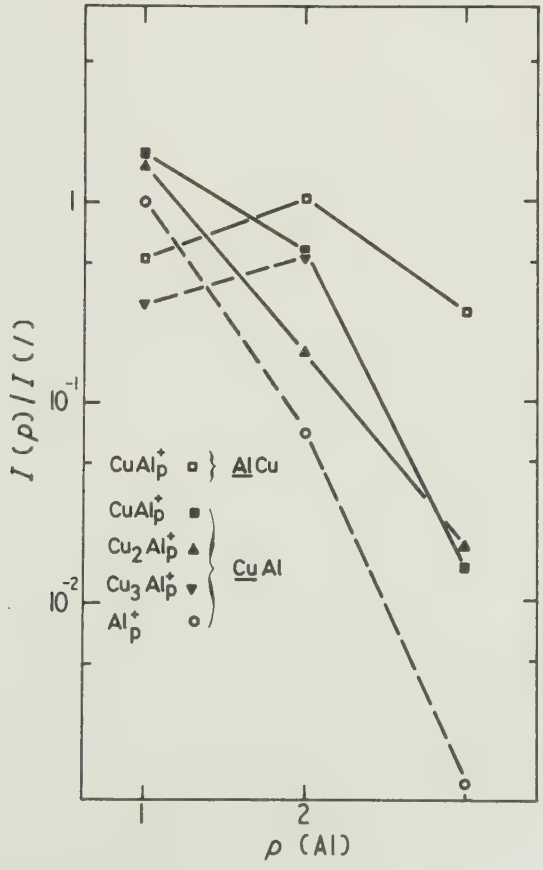


Figure III-7 :

Intensités relatives en fonction de p(Al) des ions secondaires $Al_pCu_n^+$ (n=0,1, 2,3) émis par les alliages CuAl et AlCu.

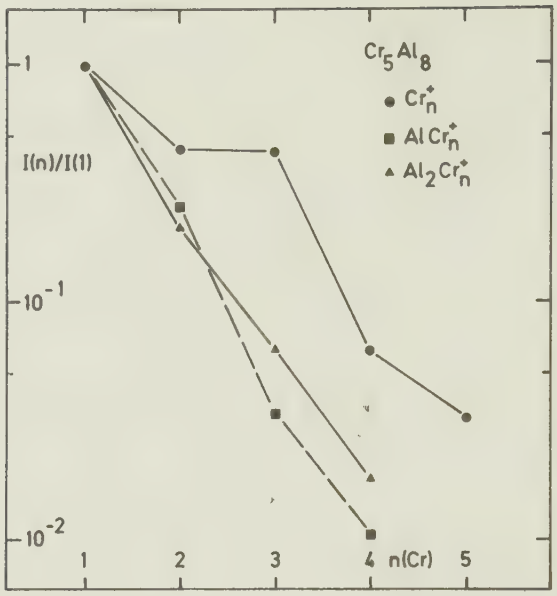


Figure III-8 : Intensités relatives en fonction de n(Cr) des ions secondaires $Al_pCr_n^+$ émis par l'alliage Cr_5Al_8 .

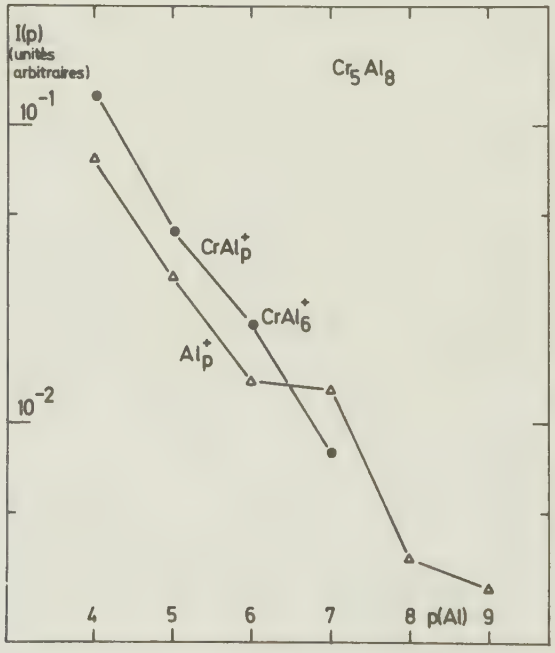


Figure III-9 : Emission des ions secondaires Al_p^+ et $CrAl_p^+$ en fonction de p(Al) par l'alliage Cr_5Al_8.

Le "maximum" en Al_7^+ disparaît sur la courbe des ions $CrAl_p^+$.

III.2.3.3. Discussion du cas des ions $Al_pCr_n^+$

III.2.3.3.1. *Influence du nombre d'atomes d'aluminium sur les ions Cr_n^+*

La figure III-8 donne les intensités relatives d'émission, en fonction de n(Cr), des ions Cr_n^+, $AlCr_n^+$ et $Al_2Cr_n^+$, obtenus par le bombardement ionique du composé Cr_5Al_8.

On retrouve les alternances typiques du chrome sur les ions Cr_n^+, quoiqu'un peu gommées par la "dilution". Par ailleurs, on peut dire que dans une certaine mesure, les ions $Al_pCr_n^+$ présentent deux renversements successifs des alternances du chrome, bien que de plus en plus estompés. En effet, pour n = 3, le maximum des ions Cr_n^+ (concavité négative) est remplacé dans les $AlCr_n^+$ par un point anguleux à concavité positive alors que pour n = 2, la concavité positive des ions Cr_n^+ devient négative sur la courbe des ions $AlCr_n^+$. On retrouve une concavité positive en n = 2 sur la courbe des ions $Al_2Cr_n^+$.

Le fait que les alternances des ions Cr_n^+ et leurs renversements soient de moins en moins nets quand on augmente le nombre d'atomes d'aluminium n'est guère surprenant car il est bien évident que les phénomènes ne sont plus aussi simples que dans les amas $CrCu_n^+$ où, du fait de la présence d'un atome de chrome unique, seuls les électrons 4s étaient susceptibles de jouer un rôle. Ici au contraire, les électrons d du chrome et les électrons s et p de l'aluminium vont intervenir pour brouiller les alternances de la même manière que les électrons s "gommaient" déjà les oscillations dans les ions Al_p^+.

III.2.3.3.2. *Ions $CrAl_p^+$*

Sur la figure III-9, nous avons porté les intensités $I(Al_p^+)$ et $I(CrAl_p^+)$ en fonction du nombre p(Al) d'atomes d'aluminium. Le fait le plus remarquable est la disparition pour l'ion $CrAl_7^+$ du maximum visible en Al_7^+, du fait de la présence de l'unique atome de chrome dans l'ion. Dans ce cas précis, nous retrouvons bien en

effet les conclusions obtenues pour les ions $CuAl_p^+$ et $CrCu_n^+$ (accord avec la règle (II) du chapitre I.3.).

En résumé, l'E.I.S. du composé Cr_5Al_8 montre qu'il devient difficile d'assimiler totalement les agrégats de chrome à ceux de cuivre en négligeant les effets de bande d comme au chapitre précédent pour les ions homonucléaires Cr_n^+ avec $n \leq 4$. Cependant, lorsqu'un seul atome de chrome est engagé dans un ion Cu_n^+ ou Al_p^+ où les effets de bande d restent imperceptibles, on peut effectivement conclure à l'analogie du chrome et du cuivre.

III.2.4. Conclusion de l'étude expérimentale

Les expériences que nous venons de décrire nous permettent de conclure que d'une manière générale, les éléments II-A (alcalin terreux) ont une émission d'ions secondaires polyatomiques qui décroît très brutalement dès que le nombre d'atomes de l'ion augmente, et que, par contre, les éléments III-B (Al) donnent lieu à des phénomènes d'alternances analogues à ceux des éléments du groupe I mais dans une certaine mesure seulement à cause des complications introduites par la présence de 3 électrons de valence dont un électron p.

Dans l'étude théorique qui va suivre, nous ne nous intéresserons qu'aux éléments à 2 électrons s externes, aux agrégats hétéronucléaires et à l'aluminium, et nous donnerons une interprétatic de leurs propriétés principalement à partir de la théorie de Hückel.

III.3. ETUDE THEORIQUE DES AGREGATS D'ELEMENTS DES GROUPES II ET I

Nous allons maintenant étendre l'étude faite dans le modèle de Hückel au chapitre II sur les agrégats Cu_n et Ag_n au cas des agrégats tels que Be_n (ou Mg_n) dont chaque atome possède deux

Be_n^+ : n	2	3		4				5					
α_{ℓ_n} \ ℓ_n	1	2	3	3	4	5	6	4	5	6	7	8	9
a $\lvert\epsilon_e^+\rvert$	<u>1,00</u>	<u>1,41</u>	1,00	1,62	<u>2,00</u>	1,56	1,00	1,73	1,62	2,00	1,51	1,68	1,65
b $\lvert\epsilon_e^+\rvert$				1,73	1,00			2,00	1,62	1,78	1,62	2,00	
c $\lvert\epsilon_e^+\rvert$								1,85	1,67	1,56	2,18		
d $\lvert\epsilon_e^+\rvert$									2,14	1,75	2,00		
e $\lvert\epsilon_e^+\rvert$									1,81	<u>2,45</u>			

Tableau T.III.1 : Valeurs calculées par la méthode de Hückel des énergies électroniques $|\epsilon_e^+(n)|$ de Be_n^+ ($n \leq 5$, formes de la fig. II-6) en unités β ($\beta < 0$). Les valeurs soulignées correspondent aux formes les plus stables pour un n donné.

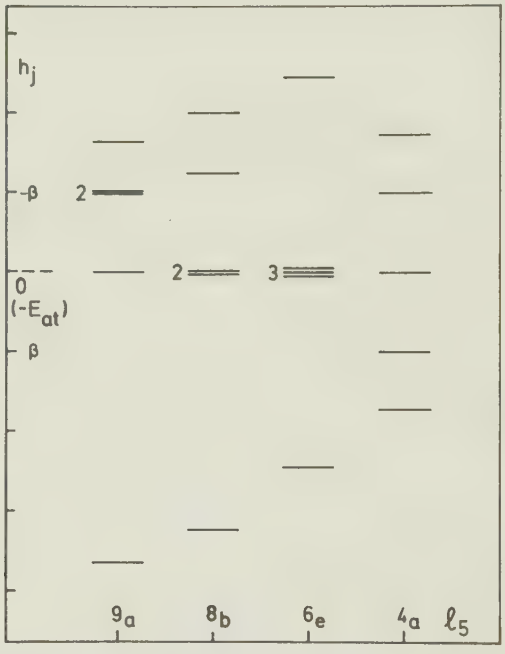


Figure III-10 : Comparaison des niveaux Hückel pour diverses formes de Be_5. ℓ_5 = nombre de liaisons (9,8,6,4) des amas considérés. Les lettres a,b,e se rapportent aux formes de la figure II-6.

n	$\lvert\epsilon_e^+\rvert$	$\lvert\Delta_{en}^+\rvert$
2	1,00	—
3	1,41	0,41
4	2,00	0,59
5	2,45	0,45

Tableau T.III.2 : Stabilités des ions Be_n^+ (unités β) en fonction de n (pas d'alternances dans les valeurs de $|\Delta_{en}^+|$).

électrons s de valence, puis nous examinerons les résultats que la méthode de Hückel peut nous donner lorsqu'on l'applique à des amas hétéronucléaires tels que Be_mCu_n ou Al_pCu_n, en faisant intervenir en particulier dans ce dernier cas, les deux niveaux atomiques s et p pour les atomes d'aluminium. Nous allons voir ainsi qu'on peut donner une interprétation simple des expériences décrites dans le paragraphe précédent. Enfin, nous complèterons l'étude de la structure électronique des agrégats de béryllium surtout au point de vue de l'hybridation s-p.

III.3.1. Eléments à 2 électrons externes (Be, Mg,..)($n \leq 5$)

Nous reprenons donc les mêmes hypothèses qu'au chapitre II (§ II.3.3.) appliquées aux mêmes formes (figure II-6). En particulier, nous supposons toujours que seuls les électrons les plus externes participent à la liaison à l'exclusion de tous les autres.

Les résultats du calcul sont donnés tableau T.III.1 en unités β pour les ions positifs[21]. Remarquons que comme tous les niveaux Hückel sont remplis sauf le dernier qui ne contient qu'un seul électron, les énergies électroniques s'expriment très simplement ; on a en effet dans tous les cas $\mathcal{E}_e^+ = - h_I$, avec les mêmes notations qu'en II.3.3..

Pour étudier les stabilités relatives, nous procédons à la sélection des formes les plus stables comme dans le cas du cuivre[21]. Remarquons qu'à la différence du cas des ions Cu_n^+, les formes très compactes à 7, 8 ou 9 liaisons ont des énergies électroniques beaucoup plus faibles que des formes de même n mais de ℓ_n plus petits. Ce résultat se conçoit facilement car il reflète une propriété mathématique simple. En effet, pour un n donné, plus le nombre de liaisons ℓ_n est grand, plus la valeur propre correspondant au niveau le plus profond tend à descendre dans l'échelle des énergies (figure III-10) ; comme par ailleurs la somme des valeurs propres relatives à une certaine géométrie est nulle, plus le niveau profond sera enfoncé, plus le niveau le plus élevé de la bande s se situera près du zéro (c'est-à-dire près de l'origine

E_{at}), et par conséquent, plus l'énergie électronique ϵ_e^+ de l'amas correspondant sera faible (figure III-10).

A partir des formes ainsi sélectionnées, nous déterminons les différences $\Delta^+_{e\ n}$ (tableau T.III.2) qui, pour les n successifs, ont des valeurs très voisines et relativement faibles. Quant aux potentiels d'ionisation, leurs valeurs croissent de manière monotone avec n, ce qui correspondrait à une difficulté croissante de l'ionisation des molécules Be_n.

Or, d'après la règle (I') du chapitre I, c'est le terme de stabilité qui doit gouverner l'abondance relative en ions X_n^+. Nous devons donc nous attendre, puisque les $\Delta^+_{e\ n}$ sont pratiquement constants, à une variation monotone de $I(X_n^+)/I(X^+)$ à mesure que n augmente, et c'est en effet ce qu'ont montré les expériences du § III.2., aussi bien pour les éléments normaux du groupe II (Be, Mg, Ca) que pour les métaux de transition, en dépit de la présence d'électrons d dans les couches électroniques de ces derniers. Remarquons que si l'on n'observe pas d'ions Ca_n^+ ou Mg_n^+ de n supérieu à 2 ou 3, cela est dû probablement en partie à la taille des atome c'est-à-dire à l'effet d'écran des électrons de coeur sur des élec trons de valence de plus en plus éloignés du noyau, donc de moins en moins soumis à l'influence de ce dernier. Ceci se reflète d'ail leurs dans les énergies de cohésion des solides : 3,33 eV par atom pour le béryllium contre 1,53 eV pour le magnésium et 1,83 eV pour le calcium[22]. Nous verrons une explication complémentaire un peu plus loin (§ III.3.3.).

Nous reviendrons d'ailleurs sur les agrégats de béryllium au § III.3.3. dans le cadre de la méthode CNDO.

III.3.2. Cas de l'aluminium et des agrégats hétéronucléaire

Nous examinons tout d'abord les amas Be_mCu_n (m = 1,2) et Al_pCu_n (p = 1 à 3) dont les propriétés peuvent se déduire d'une manière relativement simple de celles des agrégats de cuivre, puis nous étendrons dans la mesure du possible les résultats obtenus aux groupements Al_p.

Nous nous restreignons aux seules formes linéaires car nous avons vu au chapitre II que ces dernières permettaient déjà de mettre en évidence les phénomènes importants et d'autre part dispensaient d'étudier en détail l'influence de la répulsion coulombienne entre les noyaux.

III.3.2.1. Hamiltonien et orbitales de base

Nous reprenons l'expression (II.1) de l'hamiltonien de Hückel :

$$H = \sum_{\mu} (\alpha_{\mu} + E_{at,\mu}) |\mu><\mu| + \sum_{\mu,\nu} \beta_{\mu\nu} |\mu><\nu| \qquad \text{(III.1)}$$

où nous négligeons comme précédemment les intégrales α_{μ} devant $E_{at,\mu}$ énergies des niveaux atomiques.

Dans le cas du cuivre et du béryllium, seule la dernière orbitale atomique occupée (respectivement 4s et 2s) sera prise comme orbitale de base. Au contraire pour l'aluminium, on inclut dans la base les deux niveaux les plus externes 3s et 3p d'énergies pas trop différentes et occupés par les trois électrons de valence de l'aluminium. Il en résulte que chaque atome d'aluminium introduit dans le système des orbitales $|\mu>$, les composantes $3s_{Al}$ et $3p_{z,Al}$. Remarquons en effet que, comme nous nous bornons à la forme linéaire, les deux autres composantes p, $3p_{x,Al}$ et $3p_{y,Al}$, ne se combinent pas aux autres composantes, de type σ.

III.3.2.2. Hypothèses supplémentaires

La présence d'éléments différents, Cu, Be et Al, dans les agglomérats exige, si l'on veut faire un calcul Hückel relativement simple, analogue à celui du chapitre II, des hypothèses supplémentaires que nous allons à présent détailler.

III.3.2.2.1. *Termes diagonaux*

Nous prenons tout d'abord comme terme diagonal $|E_{at,\mu}|$ la même valeur $\gamma(\gamma > 0)$ pour les 4 types de niveaux considérés ;

cette approximation peut se justifier dans une certaine mesure pa le fait que les énergies atomiques[23] ne sont pas trop différentes.

III.3.2.2.2. *Termes non-diagonaux*

Comme on le fait habituellement dans la méthode de Hückel, on suppose que les intégrales de transfert $\beta_{\mu\nu}$ ne sont non nulles qu'entre niveaux d'atomes premiers voisins.

III.3.2.2.2.1. *Agrégats* Be_mCu_n

Dans ce cas, on affecte à tous les coefficients $\beta_{\mu,\mu\pm1}$ la même valeur β, qu'il s'agisse d'une liaison Cu-Cu, Cu-Be ou Be-Be Cela revient en fait à considérer un agrégat linéaire Be_mCu_n comm une chaîne linéaire de N = n+m atomes pourvue de n+2m électrons.

III.3.2.2.2.2. *Agrégats* Al_pCu_n

Comme le problème se complique par la présence de deux niveaux et 3 électrons par atome d'aluminium, nous devons faire les deux hypothèses suivantes :

Hypothèse H.I.

Les 3 coefficients de couplage $\beta_{\mu\nu}$ dans une liaison Al-Cu entre les orbitales $3s_{Al}$, $3p\sigma_{Al}$ et $4s_{Cu}$ sont tous pris égaux à β, ce qui revient à traiter le groupe Al-Cu comme une molécule *triangulaire* : en effet, le rôle de l'atome d'aluminium est, dans notre équivalence, joué par 2 des atomes du triangle, liés tous deux au troisième atome (atome de cuivre) comme l'atome unique d'aluminium est lié dans la réalité à l'atome de cuivre.

Hypothèse H.II.

Dans une liaison $Al_{(1)}$-$Al_{(2)}$ entre deux atomes d'aluminium voisins, les coefficients de couplage entre

$^{3s}Al_{(1)}$ et $^{3s}Al_{(2)}$

$^{3s}Al_{(1)}$ et $^{3p\sigma}Al_{(1)}$

$^{3p\sigma}Al_{(1)}$ et $^{3p\sigma}Al_{(2)}$

$^{3p\sigma}Al_{(2)}$ et $^{3s}Al_{(2)}$

sont également tous affectés de la même valeur β. Le groupe de 2 atomes d'aluminium, avec 4 niveaux atomiques, est donc supposé équivalent à une molécule *carrée* de quatre atomes identiques.

Ces deux hypothèses trouvent d'une certaine manière, leur justification dans les résultats de calculs ab-initio effectués sur des molécules diatomiques.

Ainsi, dans le premier cas (liaison Al-Cu, hypothèse H.I.), nous nous reportons à un calcul de l'hydride AlH effectué par Cade et coll.[24]. L'état le plus stable de AlH a la configuration :

$$^1\Sigma_g^+ \ (1\sigma^2 \ldots 4\sigma^2 \ 5\sigma^2 \ 1\pi^4) \ .$$

En accord avec notre hypothèse, les O.M. 4σ et 5σ (cf. Table IV de la référence [24]) se projettent presque uniquement sur les O.A. ^{3s}Al, $^{3p\sigma}Al$ et ^{1s}H. En outre, les coefficients des projections ont presque le même ordre de grandeur que ceux obtenus d'après l'hypothèse H.I., laquelle donnerait respectivement :

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(^{3s}Al + {}^{3p\sigma}Al + {}^{1s}H\right) \quad \text{et} \quad \frac{1}{\sqrt{6}}\left[-2 \times \left(^{3s}Al\right) + {}^{3p\sigma}Al + {}^{1s}H\right].$$

Dans le deuxième cas (liaison Al-Al, hypothèse H.II.), nous avons examiné les résultats de notre calcul sur Al_2 (§ III.4.) dans l'état :

$$^1\Sigma_g^+ \ (1\sigma_g^2 \ldots 5\sigma_g^2 \ 1\sigma_u^2 \ldots 4\sigma_u^2 \ 1\pi_u^4 \ 1\pi_g^4) \ .$$

Nous indiquons dans le tableau T.III.3 les composantes des O.M. occupées les plus externes $4\sigma_g$, $4\sigma_u$ et $5\sigma_g$ de Al_2 à la distance

d'équilibre de 5,50 ua. Comme le suppose notre hypothèse, les projections de ces trois O.M. n'ont effectivement de valeur importante que sur les orbitales atomiques $3s_{Al_{(1)}}$, $3s_{Al_{(2)}}$, $3p\sigma_{Al_{(1)}}$ et $3p\sigma_{Al_{(2)}}$ (le fait que nous utilisons dans le calcul de Al_2 une base étendue d'O.A. complique un peu cette vérification). Nous avons alors rapporté les composantes s et p de $4\sigma_g$, $4\sigma_u$ et $5\sigma_g$ aux composantes atomiques s et p obtenues par le calcul de l'atome Al dans son état fondamental ^2P à partir de la même base, et nous obtenons ainsi un jeu de 6 coefficients A_s et A_p (tableau T.III.3) qui permet d'écrire les orbitales moléculaires sous la forme :

$$
\begin{aligned}
4\sigma_g &= A_{s1}(3s_{Al_{(1)}} + 3s_{Al_{(2)}}) + A_{p1}(3p\sigma_{Al_{(1)}} + 3p\sigma_{Al_{(2)}}) \\
4\sigma_u &= A_{s2}(3s_{Al_{(1)}} - 3s_{Al_{(2)}}) - A_{p2}(3p\sigma_{Al_{(1)}} - 3p\sigma_{Al_{(2)}}) \\
5\sigma_g &= A_{s3}(3s_{Al_{(1)}} + 3s_{Al_{(2)}}) - A_{p3}(3p\sigma_{Al_{(1)}} + 3p\sigma_{Al_{(2)}})
\end{aligned}
\qquad \text{(III.2.)}
$$

Les expressions (III.2) sont assez semblables à trois des quatre orbitales données par l'hypothèse H.II., respectivement*

$$
\begin{aligned}
\psi_1 &= \tfrac{1}{2}\left[(3s_{Al_{(1)}} + 3s_{Al_{(2)}}) + (3p\sigma_{Al_{(1)}} + 3p\sigma_{Al_{(2)}})\right] \\
\psi_2 &= \tfrac{1}{2}\left[(3s_{Al_{(1)}} - 3s_{Al_{(2)}}) - (3p\sigma_{Al_{(1)}} - 3p\sigma_{Al_{(2)}})\right] \\
\psi_3 &= \tfrac{1}{2}\left[(3s_{Al_{(1)}} + 3s_{Al_{(2)}}) - (3p\sigma_{Al_{(1)}} + 3p\sigma_{Al_{(2)}})\right]
\end{aligned}
\qquad \text{(III.3.)}
$$

qui sont les orbitales de la molécule "carrée" dans l'approximation de Hückel. Remarquons que l'ordre des niveaux d'énergie donné par le calcul Hückel, soit :

$$E(\psi_1) < E(\psi_2) < E(\psi_3)$$

---

*Remarquons que dans (III.2) et (III.3), nous prenons les O.M. σ_g sous la forme de la combinaison linéaire $3p\sigma_1+3p\sigma_2$, car on a pris le même coefficient de couplage β avec le même signe. Dans le calcul ab-initio du § III.4., nous reprendrons la convention la plus usuelle : $\sigma_g = 3p\sigma_1-3p\sigma_2$ correspondant à des systèmes d'axes orientés de la même manière sur chaque atome.

	$4\sigma_g$	rapport moyen à 3s atomique	$4\sigma_u$	rapport moyen à 3s atomique	$5\sigma_g$	rapport moyen à 3s atomique
1s	-0,032348	A_{S_1}=-0,63	-0,033514	A_{S_2}=-0,71	-0,009468	A_{S_3}=-0,20
1s'	-0,001166		-0,001795		-0,000371	
2s	+0,168946		+0,177831		+0,039146	
2s'	-0,020215		-0,022738		-0,006283	
3s	-0,400149		-0,436627		-0,168221	
3s'	-0,321090		-0,422103		-0,168776	
3s''	+0,068115		+0,061913		+0,011333	
4s	+0,064928		+0,113404		-0,056067	
		rapport moyen à 3pσ atomique		rapport moyen à 3pσ atomique		rapport moyen à 3pσ atomique
2p	+0,026873	A_{P_1}=-0,19	-0,022018	A_{P_2}=+0,20	-0,082900	A_{P_3}=+0,68
2p'	+0,001219		-0,001330		-0,004887	
3p	-0,031058		+0,041323		+0,150991	
3p'	-0,003742		+0,025310		+0,059411	
3p''	+0,015722		-0,016742		-0,062536	
3p'''	-0,029054		+0,146771		+0,490865	
4p	-0,068578	A_{S_1}/A_{P_1}=+3,31	-0,012367	A_{S_2}/A_{P_2}=-3,55	-0,022998	A_{S_3}/A_{P_3}=-0,294
3d	-0,045244		+0,030991		+0,079222	

Tableau T.III.3 : Composantes des orbitales moléculaires $4\sigma_g$, $4\sigma_u$ et $5\sigma_g$ de Al_2 ($^1\Sigma_g^+$) pour R = R_e= 5,50 ua. Comparaison aux composantes atomiques de Al(^{2}P).

Amas	N	Δ^+_{eN}	h_I	Δ_{eN}
Cu	1	—	0	—
Cu_2	2	1,0	1,0	2,0
Cu_3	3	<u>1,828</u>	0	0,828
Cu_4	4	1,026	0,618	1,644
Cu_5	5	<u>1,610</u>	0	0,992
Cu_6	6	1,077	0,445	1,529
BeCu	2	—	1,0	—
$BeCu_2$	3	0,828	0	1,828
$BeCu_3$	4	<u>1,644</u>	0,618	1,026
$BeCu_4$	5	0,992	0	1,610
$BeCu_5$	6	<u>1,522</u>	0,445	1,077
$BeCu_6$	7	1,066	0	1,511
Be_2Cu	3	—	-1,414	—
Be_2Cu_2	4	1,026	-0,618	1,822
Be_2Cu_3	5	<u>1,610</u>	-1,000	1,228
Be_2Cu_4	6	1,077	-0,445	1,632
Be_2Cu_5	7	<u>1,511</u>	-0,764	1,192
Be_2Cu_6	8	1,120	-0,348	1,536

Tableau T.III.4 : Agrégats linéaires Be_mCu_n (m=0,1,2) étudiés par la méthode de Hückel. Grandeurs en unités β (β<0). Les valeurs correspondant aux ions les plus stables sont soulignées.

est bien conforme à celui fourni par le calcul ab-initio où l'on a par ordre d'énergies croissantes :

$$\varepsilon(4\sigma_g) < \varepsilon(4\sigma_u) < \varepsilon(5\sigma_g) .$$

La seule différence porte sur la valeur des coefficients A_s et A_p. Mais à ce sujet, on peut rappeler que les calculs Hückel sont effectués avec la même valeur $|E_{at,\mu}| = \gamma$, que les niveaux soient s ou p, ce qui est une approximation tout de même assez poussée. D'autre part, nous avons imposé aux O.M. du système Al-Al un caractère s et un caractère p identiques en prenant le même coefficient de couplage β, ce qui est aussi un peu approximatif. Il suffirait déjà de particulariser les niveaux avec :

$$|E_{at,s}| = \gamma \quad \text{et} \quad |E_{at,p}| = \gamma' < \gamma$$

pour se rapprocher des conditions plus réalistes du calcul ab-initio. Les orbitales moléculaires auraient alors un caractère s plus marqué que dans le cas présent, et plus conforme à la réalité, et par suite, on obtiendrait des valeurs des coefficients A_s et A_p plus voisines de celles du tableau T.III.3.

Signalons que pour faire un calcul dans le cadre de la théorie de Hückel qui soit réellement satisfaisant, il faudrait prendre, outre des énergies atomiques différentes dans les éléments de matrice diagonaux de l'hamiltonien, deux orbitales atomiques par atome de béryllium, les orbitales 2s et 2p, car l'écart des niveaux correspondants n'est en fin de compte que de 3,36 eV[25], donc inférieur à celui des niveaux de l'aluminium, et nous verrons d'ailleurs dans le calcul CNDO du § III.3.3., que cela joue un rôle important dans le caractère métallique du béryllium. Pour les atomes de cuivre enfin, il faudrait également faire intervenir les niveaux 3d et surtout 4p (les calculs de Baetzold[26] donnent en effet comme nous l'avons déjà dit, un taux d'hybridation s-p du cuivre de 14 % dans un amas de 19 atomes) ; tout cela reviendrait en fait à faire un calcul par la méthode EHT.

Ces réserves mises à part, nous nous bornerons aux hypothèses simplificatrices énoncées car notre but est de montrer qu'en

restant dans le domaine du calcul analytique*, on peut déjà mettr en évidence les principales caractéristiques des amas étudiés et en particulier retrouver les phénomènes expérimentaux.

III.3.2.3. Résultats des calculs

Les notations sont les mêmes qu'au chapitre II.3. mais le nombre total d'atomes est maintenant N.

III.3.2.3.1. *Agrégats Be_mCu_n (m = 0, I, 2)*

Les différences de stabilité $\Delta^+_{e\ N}$ entre agrégats de N et N+1 atomes (tableau T.III. 4) montrent que la "transition" de $Be_mCu^+_{2k}$ à $Be_mCu^+_{2k+1}$ permet un gain d'énergie plus considérable (valeurs soulignées) comme c'était déjà le cas pour les ions Cu^+_n (§ II.2.), que la "transition" des ions $Be_mCu^+_{2k+1}$ aux ions $Be_mCu^+_2$ Donc les ions qui ont un nombre impair d'atomes de cuivre apparaissent dans le calcul comme nettement plus stables, résultats qui concordent avec l'expérience (figure III-5). Remarquons qu'on obtient le résultat inverse pour les agrégats neutres, qui sont plus stables lorsqu'ils ont un nombre pair d'atomes de cuivre, mais il n'existe pas à notre connaissance de données expérimentales correspondantes.

Remarque : agrégats BeH^+_n

Dans le même ordre d'idées, signalons que plusieurs auteurs[27] ont effectué des calculs de type ab-initio sur des agrégats BeH^+_n. Ces derniers sont analogues aux amas mis en évidence expérimentalement par bombardement d'hydrogène solide par des ion alcalins et que nous avons mentionnés au § II.2.3.. Les calculs ont permis de constater que les ions BeH^+_{2k+1} ont une stabilité plus grande que les ions BeH^+_{2k} et BeH^+_{2k+2}. Cette conclusion, tout à fait semblable aux résultats précédents, est immédiate dans

*Calcul analytique complet pour les ions $Be_mCu^+_n$; pour $Al_pCu^+_n$, nous serons amenés à résoudre graphiquement des équations trigonométriques (cf. Appendice 2).

$AlCu_n$	N	Δ^+_{eN}	h_I	Δ_{eN}	$CuAl-Cu_{n-1}$	Δ^+_{eN}	h_I	Δ_{eN}	Cu_2Al-Cu_{n-1}	Δ^+_{eN}	h_I	Δ_{eN}	Cu_3Al-Cu_{n-3}	Δ^+_{eN}	h_I	Δ_{eN}
$AlCu$	3	—	1,0	—												
$AlCu_2$	4	1,962	1,0	1,962	$AlCu_2$	—	1,0	—								
$AlCu_3$	5	0,927	0,539	1,388	$AlCu_3$	1,018	0,589	1,428	$AlCu_3$	—	0,589	—				
$AlCu_4$	6	1,660	1,0	1,199	$AlCu_4$	1,592	1,0	1,181	$AlCu_4$	1,706	1,0	1,255	$AlCu_4$	—	1,0	—
$AlCu_5$	7	1,027	0,365	1,662	$AlCu_5$	1,090	0,429	1,661	$AlCu_5$	1,012	0,394	1,618	$AlCu_5$	1,086	0,394	1,692
	8				$AlCu_6$	1,498	0,749	1,178	$AlCu_6$	1,556	0,761	1,189	$AlCu_6$	1,474	0,732	1,136
	9				$AlCu_7$	1,124	0,338	1,535	$AlCu_7$	1,072	0,292	1,541	$AlCu_7$	1,141	0,316	1,557
	10								$AlCu_8$	1,484	0,605	1,171	$AlCu_8$	1,429	0,580	1,165
	11												$AlCu_9$	1,150	0,264	1,465

T.III.5a

T.III.5b

Al_2Cu_n	N	Δ^+_{eN}	h_I	Δ_{eN}
Al_2Cu	5	—	1,170	—
Al_2Cu_2	6	0,783	0	1,953
Al_2Cu_3	7	1,659	0,668	0,992
Al_2Cu_4	8	0,985	0	1,653
Al_2Cu_5	9	1,527	0,465	1,062
Al_2Cu_6	10	1,065	0	1,530

Al_3Cu_n	N	Δ^+_{eN}	h_I	Δ_{eN}
Al_3Cu	7	—	1,0	—
Al_3Cu_2	8	1,726	1,0	1,726
Al_3Cu_3	9	1,031	0,732	1,299
Al_3Cu_4	10	1,624	1,0	1,356
Al_3Cu_5	11	1,128	0,539	1,589
Al_3Cu_6	12	1,496	0,836	1,199

T.III.5c

Tableau T.III.5 (a,b,c) : Agrégats Al_pCu_n (p=1,2,3) en fonction de n(Cu).

Etude par la méthode de Hückel (grandeurs en unités β).

T.III.5a: dans $AlCu_n$, le calcul est fait pour 4 positions différentes de l'atome Al dans la chaîne Cu_n (formes de la figure A-II-1 ,appendice II).

Amas	N	$\epsilon^+_e(N)$	Δ^+_{eN}	h_I	$\epsilon_e(N)$	Δ_{eN}
Al_pCu						
$AlCu$	3	3,00	—	1,00	2,00	—
Al_2Cu	5	6,340	3,340	1,170	5,170	3,170
Al_3Cu	7	8,257	1,917	1,00	7,257	2,087
Al_pCu_2						
$AlCu_2$	4	4,962	—	1,00	3,962	—
Al_2Cu_2	6	7,123	2,161	0	7,123	3,161
Al_3Cu_2	8	9,983	2,860	1,00	8,983	1,860
Al_pCu_3						
$AlCu_3$	5	5,889	—	0,539	5,350	—
Al_2Cu_3	7	8,782	2,893	0,668	8,115	2,765
Al_3Cu_3	9	11,014	2,232	0,732	10,282	2,167
Al_p						
Al	2	2,00	—	1,00	1,00	—
Al_2	4	4,00	2,00	0	4,00	3,00
Al_3	6	6,828	2,828	1,00	5,828	1,828
Al_4	8	9,090	2,262	0,618	8,472	2,644
Al_5	10	11,464	2,374	1,00	10,464	1,992
Al_6	12	13,787	2,323	0,802	12,986	2,522
Al_7	14	16,054	2,267	1,00	15,054	2,069
Al_8	16	18,397	2,343	0,879	17,518	2,463

Tableau T.III.6 :

Agrégats Al_pCu_n (n=1,2,3,0).

Grandeurs en unités β (β<0) (calcul Hückel).

l'approximation de Hückel. En effet, l'atome de béryllium qui apporte un niveau d'énergie et 2 électrons (autrement dit un niveau d'énergie complètement occupé) à l'agrégat d'hydrogène, ne provoque aucun changement dans la structure électronique de ce dernier. Or nous avons vu au § II.2.3. que les ions H^+_{2k+1} sont plus stables que H^+_{2k} et H^+_{2k+2}, d'où la conclusion précédente. Au contraire, un atome de lithium, qui apporte un niveau d'énergie et un seul électron, renverse les alternances des ions H^+_n en rendant plus stables les ions LiH^+_{2k} par rapport aux ions $LiH^+_{2k\pm1}$ (§ II.2.3.). Cela constitue une illustration supplémentaire de la règle II du chapitre I.

III.3.2.3.2. *Agrégats de cuivre et d'aluminium*

III.3.2.3.2.1. *Variations avec n(Cu)*

i- $AlCu_n$: les résultats relatifs aux ions $AlCu^+_n$ sont récapitulés tableau T.III.5a, l'atome Al pouvant occuper diverses positions au sein de la chaîne Cu^+_n.

On peut en déduire que, quelle que soit la position de l'atome d'impureté*, on a :

$$\Delta^+_{e,N=2k} > \Delta^+_{e,N=2k+1}$$

$$\Delta^+_{e,N=2k} > \Delta^+_{e,N=2k-1}$$

c'est-à-dire que le gain d'énergie Δ^+_{eN} est plus grand quand on passe d'un ion $AlCu^+_{2k-1}$ à un ion $AlCu^+_{2k}$ (valeurs soulignées tableau T.III.5a) et en conséquence, les ions qui ont un nombre pair d'atomes de cuivre doivent être favorisés (par contraste avec les ions Cu^+_{2k+1} dans le cas des amas de cuivre sans impureté), ce qui est en accord avec l'expérience (figure III-6).

---

*Puisque la position de l'atome d'impureté Al dans la chaîne de l'ion $AlCu^+_n$ n'altère guère les résultats relatifs à la stabilité, nous nous sommes limités à l'examen des seuls agrégats $Al_2Cu^+_n$ et $Al_3Cu^+_n$ pour lesquels les atomes d'aluminium sont tous regroupés à une extrémité de la chaîne (figure III-18).

ii - Al_3Cu_n : le tableau T.III.5c montre que les ions $Al_3Cu^+_{2k}$ doivent être plus stables que les ions $Al_3Cu^+_{2k+1}$, ce qui est bien conforme à la courbe expérimentale correspondante puisque l'on a (figure III-6) $I(Al_3Cu^+_2) > I(Al_3Cu^+)$.

iii - Al_2Cu_n : dans ce cas, le gain d'énergie est au contraire plus grand quand on passe de $Al_2Cu^+_{2k}$ à $Al_2Cu^+_{2k+1}$ (valeurs soulignées tableau T.III.5b), comme dans le cas des ions Cu^+_n car on a :

$$\Delta^+_{e,N=2k\pm1} > \Delta^+_{e,N=2k} \quad ;$$

et c'est pourquoi on peut s'attendre à des maximums d'émission de Al_2Cu^+ et $Al_2Cu^+_3$ tandis que $Al_2Cu^+_2$ est minimum, ce qui est effectivement le résultat expérimental (figure III-6).

III.3.2.3.2.2. *Variations avec p(Al)*

i - Ions $Al_pCu^+_n$: des alternances en accord avec l'expérience dans les cas de Al_pCu^+, $Al_pCu^+_3$ (favorisés pour les valeurs paires de p) et $Al_pCu^+_2$ (favorisés pour les valeurs impaires de p) ressortent des résultats donnés tableau T.III.6 ($p \leq 3$).

ii - ions Al^+_p : dans le cas des ions Al^+_p dont les niveaux d'énergie dans les hypothèses faites, prennent la forme analytique simple suivante (cf. Appendice 2) :

$$h^+_{j,k} = -2\beta\left[\cos\frac{j\pi}{p+1} + \cos\frac{k\pi}{3}\right], \quad 1 \leq j \leq p, \quad k = 1,2 , \tag{III.4}$$

notre modèle prédit l'existence d'alternances tant que $p \leq 5$, avec émission favorisée lorsque p est impair (valeurs soulignées tablea T.III.6). Au-delà de p = 5, même si les alternances se poursuivent expérimentalement (en s'amplifiant même) (figure III-2), elles dis paraissent du calcul. Cela provient probablement du fait que notre modèle est incapable de décrire des agrégats contenant un grand nombre d'atomes d'aluminium du fait que cet élément a une structur électronique externe relativement complexe et apporte un trop gran

nombre d'électrons dans les amas étudiés pour qu'il soit possible de supposer les effets de corrélation correctement représentés par le seul potentiel moyen V(r) d'un hamiltonien effectif (cf. expression (I.20) au chapitre I). On peut remarquer en effet que cette disparition des alternances dans le calcul ne se produit pas dans le cas du cuivre ou de l'argent (un seul électron par atome) pour lesquels l'accord avec l'expérience se poursuit jusqu'à une trentaine d'atomes (§ II.3.).

III.3.3. Conclusion de l'étude par le modèle de Hückel simpl

Comme au chapitre II, nous pouvons constater que, compte tenu des hypothèses très restrictives que nous avons faites et de l'approximation très grossière que nous avons utilisée, le modèle de Hückel nous fournit un moyen d'analyse simple et fructueux des expériences d'E.I.S. sur les éléments des groupes II et III. Toutefois, nous avons complètement négligé les possibilités d'hybridation dans ces éléments alors qu'au chapitre II, nous avons vu que pour le lithium et même le cuivre[26], l'hydridation s-p n'est pas totalement négligeable. Selon toute vraisemblance, l'hybridation s-p doit avoir davantage d'importance encore pour les alcalino-terreux puisqu'elle peut seule expliquer leur caractère métallique, à la différence des éléments du groupe I pour lesquels son rôle n'est pas essentiel.

Nous allons donc reprendre l'étude des amas Be_n, mais uniquement linéaires, toujours dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes, mais avec une base comportant certaines orbitales hybridées. Ensuite, pour préciser encore le phénomène, nous emploierons l'approximation CNDO.

III.3.4. Hybridation s-p dans les chaînes de béryllium

III.3.4.1. Structure électronique de l'atome de béryllium. Insuffisance du modèle de Hückel simple

L'atome de béryllium a la structure $1s^2\ 2s^2$ avec une couche externe saturée par 2 électrons. Il devrait par conséquent être "inerte" du point de vue liaison avec d'autres atomes ; l'état fondamental de la molécule Be_2 par exemple, devrait être décrit par :

$$(2s\sigma_g)^2\ (2s\sigma_u)^2$$

et cette molécule n'aurait par suite aucune stabilité en accord avec le résultat des calculs de Stoll et coll.[28] sur les chaînes de béryllium décrites avec des orbitales gaussiennes : les O.M. liante σ_g et antiliante σ_u étant toutes deux complètes, il n'y aurait en effet pas à proprement parler de liaison entre les deux atomes de béryllium. Et de manière plus générale, à plus grand nombre d'atomes, le béryllium serait un isolant puisque le niveau de Fermi se trouverait en haut d'une bande de niveaux d'énergie s totalement remplie.

Il est bien évident cependant que ceci est un modèle trop simple puisque le béryllium (et les autres alcalino-terreux) a un caractère métallique. En effet, en réalité, l'atome Be $(2s)^2$ est excité assez facilement avec une énergie de promotion E(2p)-E(2s) de l'ordre de 3,4 eV[25] (comme déjà indiqué au § III.3.2.2.) dans la configuration*

$$(2s)\ (2p)$$

où il acquiert un caractère divalent ; il reste alors deux orbitales 2p vides qui peuvent servir comme "orbitales métalliques"[29]. Dans ces conditions, une hybridation "diagonale" de type sp (orbitales hybrides s+p et s-p) permet d'augmenter considérablement le

---

*L'excitation $s^2 \rightarrow sp$ est évidente par exemple dans l'oxyde BeO de configuration $\sigma^2\pi^2$ avec une double liaison du même type que celle de l'éthylène[29].

recouvrement et de donner ainsi une meilleure description des liaisons.

Nous voyons ainsi que le modèle de Hückel simple qui nous a été très utile pour expliquer les alternances des amas $Be_mCu_n^+$ lorsqu'il y a seulement 1 ou 2 atomes de béryllium, est en fait insuffisant car beaucoup trop schématique lorsqu'il s'agit de comprendre les propriétés des agrégats de béryllium pur. C'est pourquoi nous allons à présent faire intervenir dans le modèle précédent les orbitales hybrides de type diagonal. Cette hybridation ne met en jeu pour chaque atome que deux premiers voisins au plus, ce qui nous limite ainsi aux chaînes linéaires.

Signalons d'ailleurs que cette critique du modèle de Hückel le plus simple peut être appuyée d'une certaine manière par les résultats de Baetzold sur les agrégats de cadmium[26,30]. Le cadmium, de configuration atomique $4d^{10}5s^2$ (groupe II-B), présente comme le béryllium une couche de valence s complète, et en outre, il cristallise comme ce dernier dans le système hexagonal compact. Il ressort du calcul de Baetzold (méthode EHT avec les O.A. 3d, 4s et 4p) que les agrégats Cd_n, dont les formes les plus stables sont d'ailleurs les formes linéaires, ont une faible stabilité, en relation directe avec l'existence de la couche atomique 5s complète (les O.M. antiliantes 5s sont en effet remplies), mais que lorsque n augmente, le taux de liaison par les orbitales 5p augmente également et par suite, l'énergie de liaison par atome s'accroît avec n ; c'est ainsi que dans Cd_{28} linéaire, la configuration électronique est $d^{10}\ s^{1,45}\ p^{0,55}$ au lieu de la configuration $d^{10}\ s^2$ pour l'atome (dans le métal, la configuration est du type $d^{10}\ s^1p^1$)[26]. Nous voyons donc directement l'effet d'une hybridation s-p dans les amas Cd_n : elle contribue à rendre les agrégats nettement plus stables. Notons au passage que l'on retrouve ainsi un parallèle entre éléments A et éléments B d'une même colonne du tableau périodique, comme pour les éléments I-A et I-B au chapitre II, et que c'est donc bien la structure électronique externe de la dernière couche de l'atome qui gouverne le comportement des petits agglomérats d'atomes.

III.3.4.2. Modèle de Hückel avec hybridation sp diagonale

Nous n'allons donner pour l'instant de cette méthode[31] que le principe de ce qui nous est strictement indispensable ici, nous réservant de revenir en détail sur ce nouveau mode de calcul au chapitre IV.2.2. où il sera mis en oeuvre de manière générale (hybridation sp^{ν} avec ν = 1, 2 ou 3) lors de l'étude des éléments du groupe IV-B.

Nous utilisons donc une base de 4 fonctions d'onde par atome construites sur l'orbitale 2s et les 3 orbitales $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$, et qui va comporter, ainsi que nous le signalions plus haut :

- d'une part, 2 orbitales hybrides sp diagonales ("liaisons σ") de type $(2s+2p_z)$ et $(2s-2p_z)$ à 180° l'une de l'autre, et pointant le long des liaisons entre atomes (l'axe z étant l'axe de la chaîne),

- d'autre part, les 2 orbitales $2p_x$ et $2p_y$ perpendiculaires à l'axe de la chaîne, qui restent inchangées lors de l'hybridation. Ce sont les 2 orbitales de "type π" (ou "orbitales métalliques" dans le cas présent).

Le présent modèle (approximation à un électron) nous permet de traiter séparément les niveaux d'énergie de types π (centrés sur l'énergie atomique E_{2p} et doublement dégénérés) ou σ (centrés sur une énergie "moyenne"[31] $E_m = (E_{2s}+E_{2p})/2$). Dans ces conditions, le calcul des niveaux π correspondants aux orbitales qui n'interviennent pas dans l'hybridation se fait par la méthode de Hückel simple et met en jeu un paramètre que nous désignons par β_π et qui n'est autre que l'intégrale de transfert entre les orbitales $2p_x$ (ou $2p_y$) situées sur des sites premiers voisins.

La nouveauté réside dans le calcul des niveaux σ qui nécessite maintenant 2 paramètres : l'un, β_σ, représente l'intégrale de transfert entre orbitales hybrides situées sur des sites voisins mais pointant l'une vers l'autre le long de la même liaison. Le deuxième, Δ_σ, spécifique du calcul avec hybridation, est l'intégrale dite de promotion. Il mesure en quelque sorte la facilité

de l'excitation $(2s)^2 \rightarrow 2s2p$, c'est-à-dire l'aptitude du système à former des hybrides. On l'exprime simplement à partir de l'énergie de promotion E(2s)-E(2p) par[31] :

II.5) $$\Delta_\sigma = \frac{E_{2s} - E_{2p}}{2}$$

ce qui donne dans le cas du béryllium où l'on a $E_{2s} = - 9,32$ eV et $E_{2p} = - 5,96$ eV[25], la valeur $\Delta_\sigma = - 1,68$ eV.

Le choix des paramètres β_σ et β_π se révèle beaucoup plus délicat. Au chapitre IV, nous verrons comment, dans le cas des éléments IV-B qui possèdent une bande interdite, obtenir le paramètre β_σ à partir de la connaissance de la largeur de cette bande interdite dans le solide[31]. Mais dans le cas présent, nous étudions un métal, qui ne possède donc pas de bande interdite. Le seul critère que nous ayions à notre disposition est une inégalité sur le rapport $\Delta_\sigma/\beta_\sigma$ qui traduit le caractère covalent ou métallique du solide par référence à la distance interatomique au sein de ce dernier[31]. Ainsi, en hybridation sp,

II.6a) si $\Delta_\sigma/\beta_\sigma > 1$ le corps est métallique ; au contraire,

II.6b) si $\Delta_\sigma/\beta_\sigma < 1$ le corps est covalent.

Le béryllium obéissant à la première inégalité alors que les éléments IV-B obéissent à la seconde, nous aurons donc dans le cas présent :

$$|\beta_\sigma| < 1,68 \text{ eV} .$$

Après plusieurs essais avec différents couples de valeurs de β_σ et β_π, nous avons choisi les valeurs nous conduisant à un léger recouvrement de la bande liante sp avec la bande π (figure III-11), ce qui confère aux chaînes Be_n un certain caractère métallique (il est bien connu que le béryllium n'est pas un très bon conducteur[32]). Avec :

$$\beta_\sigma = - 1,5 \text{ eV} \quad \text{et} \quad \beta_\pi = - 1,46 \text{ eV} ,$$

la structure de niveaux des chaînes Be_2 à Be_8 tracée figure III-11 montre effectivement un faible recouvrement des bandes sp liante et π de telle sorte que le niveau de Fermi se trouve être un niveau π contenant 2 électrons (donc susceptible d'en accueillir encore 2) en accord avec un état fondamental de configuration $^3\Sigma_g^-$, comme le laissait prévoir la remarque du § III.3.4.1..

Dans le tableau T.III.7, nous avons porté les valeurs des énergies de liaison par atome pour Be_n^+ et Be_n ($n \leq 7$) ainsi que les grandeurs $\Delta^+_{e\ n}$ et $\Delta_{e\ n}$, les potentiels d'ionisation et les affinités électroniques. L'énergie par atome est certes un peu plus élevée pour les ions positifs que pour les amas neutres, ce qui est normal d'après ce que nous avons dit précédemment (§ III. 3.4.1.) quant à la stabilité de Be_2 et plus généralement des chaînes neutres. Mais cette valeur, qui tend à augmenter légèrement quand n passe de 2 à 7, est relativement inférieure (0,85 eV pour Be_7^+, 0,76 eV pour Be_7) à l'énergie de cohésion du solide massif (3,33 eV[22]), la différence, dans l'hypothèse où les paramètres du calcul sont bien choisis, pouvant provenir de l'énergie de surface comme dans le calcul de Baetzold sur les agrégats Ag_n (§ II.3.4.).

On peut remarquer aussi que $\Delta^+_{e\ n}$ présente dans l'ensemble des valeurs approximativement constantes quand n augmente et non des alternances comme dans le cas des alcalins. Ce résultat n'est donc pas en contradiction avec la courbe expérimentale $I(Be_n^+)$ en fonction de n. Par ailleurs, les PI_n, d'une valeur assez élevée ($\sim$ 8,6 eV) sont remarquablement peu sensibles aux variations de n, ce qui est un résultat légèrement différent de celui du calcul Hückel simple, mais reste en accord avec l'expérience dans la mesure où l'on n'observe pas d'alternance.

Le calcul avec l'hybridation sp nous permet donc d'obtenir pour le comportement des chaînes Be_n un résultat plus proche de la réalité que la méthode de Hückel simple, puisqu'il autorise un certain caractère métallique. Cependant, nous avons imposé a priori un taux fixe d'hybridation. C'est pourquoi, nous allons à présent aborder le calcul des chaînes Be_n dans l'approximation CNDO qui nous permettra de mieux juger de l'importance réelle du taux d'hybridation sp.

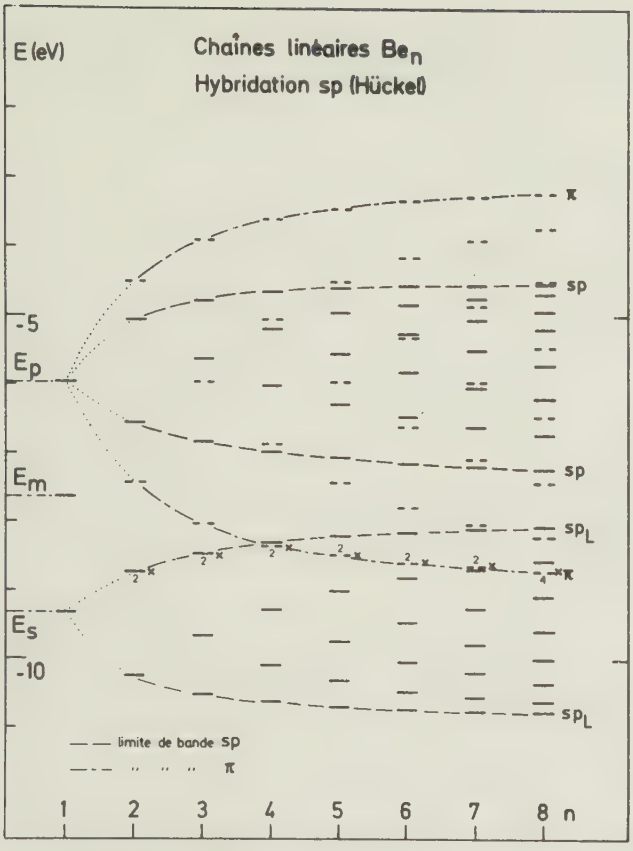


Figure III-11 :

Niveaux d'énergie Hückel des chaînes linéaires Be_n en hybridation sp. Le dernier niveau occupé est signalé par une croix. Le nombre 2 ou 4 représente son occupation. En traits pleins niveaux sp, en pointillés, niveaux π.

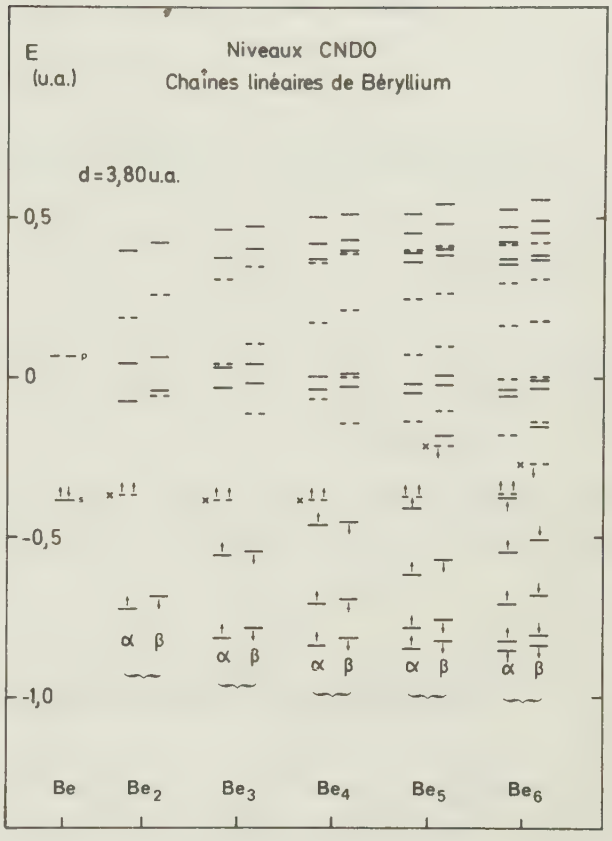


Figure III-12 :

Niveaux d'énergie CNDO des chaînes linéaires Be_n (couches ouvertes : spins α et β). Les flèches représentent les électrons. En traits pleins niveaux σ, en pointillés niveaux π.

Chaînes linéaires Be_n : hybridation sp (Hückel)
E_s=-9,32eV, E_p=-5,96eV, Δ_σ=-1,68eV, β_σ=-1,50eV, β_π=-1,46eV

n	Δ^+_{en}	$\lvert D^+_{en}\rvert$ at.	PI_n	Δ_{en}	$\lvert D_{en}\rvert$ at.	AE_n
2	-1,23	0,62	8,73	-0,64	0,32	$-7,42_\pi$
3	-0,96	0,73	8,46	-0,69	0,44	$-8,03_\pi$
4	-0,87	0,76	$8,32_\pi$	-0,73	0,52	$-8,32_\pi$
5	-1,07	0,83	$8,49_\pi$	-1,24	0,66	$-8,49_\pi$
6	-0,95	0,85	$8,59_\pi$	-1,05	0,72	$-8,59_\pi$
7	-0,88	0,85	$8,66_\pi$	-0,94	0,76	$-8,66_\pi$

Tableau T.III.7 : Agrégats linéaires Be_n et Be_n^+ ($n \leq 7$). Grandeurs en unités $|\beta|$.

III.3.4.3. Approximation CNDO

III.3.4.3.1. *Base d'orbitales atomiques et paramètres*

La base de fonctions d'onde atomiques de Slater utilisée comporte comme dans le cas du lithium (§ II.4.), une orbitale 2s et 3 orbitales 2p. Nous avons conservé les paramètres donnés par Pople (β° = - 13 eV) et calculé les constantes physiques des chaînes Be_n et Be_n^+ ($2 \leq n \leq 6$) pour une distance interatomique de 3,80 ua ($\sim$ 2,0 Å). Cette distance a été prise par comparaison des distances d'équilibre des hydrides LiH et BeH[33] et par référence à Li_2.

III.3.4.3.2. *Structure électronique des chaînes Be_n*

Le premier résultat du calcul est que, comme on pouvait s'y attendre d'après les discussions des § III.3.4.1. et 2., les molécules Be_n n'ont pas la structure $\ldots\sigma_g^2\sigma_u^2$, $^1\Sigma_g^+$ d'un état à "couches fermées", mais en général une structure "en couches ouvertes" du type de celle de Be_2, soit $\ldots 2\sigma_g^2\, 1\pi_u^2$, $^3\Sigma_g^-$.

En effet, l'analyse des niveaux d'énergie (figure III-12) montre que, comme dans le calcul précédent, le dernier niveau occupé est toujours un niveau π. Nous avions vu au contraire que dans le cas des chaînes de lithium, pour les deux valeurs très différentes du paramètre β°, les niveaux occupés sont exclusivement des niveaux σ (même pour des valeurs de n élevées) avec des électrons de valence ayant un caractère p de l'ordre de 25 % seulement, ceci venant bien évidemment du fait que l'atome Li n'a qu'un seul électron externe s alors que l'atome Be en a 2. La structure électronique des amas linéaires de béryllium montre donc une amorce de mélange de bandes de niveaux σ et de niveaux π. Notons que dans ces conditions, nous ne pouvons pas, comme pour les chaînes de lithium, déterminer une courbe de dispersion $\varepsilon(k)$ en fonction du vecteur d'onde $\vec{k}$ à partir des niveaux d'énergie, puisque ces derniers appartiennent à des bandes différentes.

III.3.4.3.3. *Degré d'hybridation dans Be_n*

Si nous nous reportons aux populations électroniques de chaque atome de la chaîne, nous voyons que pour Be_2 par exemple, il y a sur chaque atome 1,0 électron π et 1,0 électron σ, et que ce dernier a en outre un certain caractère p (tableau T.III.8). Au total, dans le cas de Be_2, on arrive à un taux d'hybridation s-p suivant la définition de Faulkner[34] (§ II.4.2.5.) voisin de 2/3.

Il est de plus intéressant de remarquer par exemple sur les populations électroniques de Be_2 et Be_2^+ que l'électron manquant dans Be_2^+ est justement un électron π, en accord avec le fait que le niveau de Fermi de la molécule est un niveau π (figure III-12). On peut d'ailleurs faire la même constatation sur les autres agrégats de nombre d'atomes supérieur.

III.3.4.3.4. *Constantes physiques des chaînes Be_n*

Sans nous attacher aux valeurs dans l'absolu des énergies par atome que nous donne le calcul (tableau T.III.9) et qui, comme dans le calcul CNDO des alcalins, sont très fortes vis-à-vis de l'énergie de cohésion du solide (3,33 eV), nous pouvons cependant remarquer que les valeurs de Δ_n^+ décroissent dans l'ensemble avec :

$$\Delta_3^+ > \Delta_4^+ > \Delta_5^+$$

ce qui correspond bien à l'absence de toute alternance dans le résultat expérimental*.

Dans le tableau T.III.9, nous donnons également les valeurs de PI_n et AE_n pour les agrégats étudiés. PI_n apparaît comme pra-

---

*Il apparaît aussi que $\Delta_6^+ > \Delta_5^+$, mais il est alors difficile de comparer à l'expérience car l'intensité de Be_6^+ est très faible, donc probablement fortement entachée d'erreur. Rappelons aussi que le calcul Hückel donnait des $\Delta_{e,n}^+$ à peu près constants. L'accord avec la décroissance expérimentale semble donc meilleure avec le calcul CNDO.

	Be_2	Be_2^+	Be_6 linéaire
s	0,7695 } 1,00	0,7659 } 1,00	0,9674 } 1,50
pσ	0,2305 }	0,2341 }	0,5326 }
π	1,00	0,50	0,50
Population totale par atome	2,00	1,50	2,00
Degré d'hybridation s-p	61,5 %	—	51,6%

Tableau T.III.8 : Agrégats linéaires Be_n et Be_n^+ : population électronique sur chaque atome dans les cas de Be_2, Be_2^+ et Be_6, et degré d'hybridation s-p (calcul "INDO").

n	Be_n				Be_n^+	
	$\lvert\Delta_n\rvert$ (ev)	PI_n (ev)	$\lvert D_n\rvert$ par at. (ev)	AE_n (ev)	$\lvert\Delta_n^+\rvert$ (ev)	$\lvert D_n^+\rvert$ par at. (ev)
1	—	10,45*	—	(+1,94)**	—	—
2	—	10,00	8,00	-1,60	—	8,23
3	18,36	10,29	11,46	-3,09	18,07	11,51
4	15,63	10,22	12,50	-3,93	15,70	12,56
5	14,22	10,80	12,84	-4,41	13,63	12,77
6	15,60	9,61	13,30	—	16,78	13,44

* PI_1 = "HOMO" dans le calcul INDO de l'atome Be ($2s^2$)

** AE_1 = "LUMO" dans le même calcul

Tableau T.III.9 : Constantes physiques des chaînes Be_n pour une distance interatomique de 3,80 ua. Paramètre CNDO β^o = - 13 eV, exposants de Slater (réf. 25).

tiquement constant et très voisin du potentiel d'ionisation de l'atome. Rappelons que c'était également le résultat du calcul Hückel avec hybridation. Au contraire, AE_n montre un accroissement très net avec la longueur de la chaîne*, et l'on peut penser à bon droit, compte tenu du mélange des bandes d'énergie σ et π, que AE_n tend vers une limite pour n infini qui serait voisine de PI_n, soulignant ainsi le caractère métallique des longues chaînes de béryllium.

Nous voyons donc ici l'intérêt des calculs dans l'approximation CNDO. En effet, mis à part les défauts déjà signalés quant aux ordres de grandeur des constantes physiques des amas, ils permettent de se rendre compte de l'importance des phénomènes d'hybridation et par là de "mesurer" en quelque sorte le caractère métallique d'un élément. Nous aurons l'occasion de revenir au chapitre IV sur cet intérêt des calculs CNDO à propos des chaînes de carbone pour lesquelles les limites de PI_n et AE_n sont différentes pour n infini, ce qui traduit ainsi l'existence d'une bande interdite et par suite le caractère isolant des chaînes de carbone (§ IV.3.1.2.).

Signalons que Stoll et Preuss[28] ont calculé les énergies des chaînes neutres Be_n (n pair $\leq$ 12) par la méthode Hartree-Fock avec une base d'orbitales de Gauss pour des états à couches fermées, et ils trouvent que l'énergie de liaison par atome diminue quand n augmente (ils obtenaient le contraire pour les chaînes Li_n) et que par conséquent les chaînes de béryllium ne sont pas stables, en désaccord avec nos propres résultats, probablement parce que notre calcul, en couches ouvertes, fait intervenir non seulement la bande 2s, mais encore les états π provenant des niveaux 2p par suite de l'importante hybridation s-p.

Remarque sur les niveaux d'énergie des chaînes Be_n en CNDO.

La figure III-12 fait apparaître deux différences fondamentales avec la disposition des niveaux dans le modèle de Hückel;

---

*Dans le calcul de Hückel avec hybridation, AE_n croît aussi avec n, mais de manière peu marquée. On peut toutefois remarquer que dans l'ensemble, les résultats du calcul Hückel avec hybridation sont assez voisins de ceux du calcul CNDO.

d'une part, comme on l'a déjà signalé dans le cas du lithium (§ II.4.), un espacement différent des niveaux, et d'autre part, un fractionnement de ces niveaux suivant le spin.

Nous ne reviendrons pas sur le premier phénomène, dû principalement à la prise en compte dans l'approximation CNDO des intégrales de recouvrement (cf. § II.4.2.1.).

Le second, fractionnement des niveaux avec le spin, provient d'effets de corrélation. Il est lié au fait que nous travaillons en "couches ouvertes", c'est-à-dire avec un "déterminant non restreint" (cf. § I.2.). Nous avons vu en effet un peu plus haut que les molécules Be_n se trouvent dans un état $^3\Sigma_g^-$. Dans l'approximation CNDO de Pople[25], on utilise alors deux opérateurs de Fock distincts, F^α et F^β (§ I.2.6.2.) dont la diagonalisation donne les vecteurs et valeurs propres pour les spins α et β. La configuration de l'état $^3\Sigma_g^-$ de S_z maximum s'écrit comme un seul déterminant et comporte deux électrons de plus de spin α que de spin β. On a donc une relation entre les indices de liaison[25] $P_{\mu\nu}$ (formule I.10) du type :

$$\sum_{\mu,\nu} P^{\alpha}_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = 2 + \sum_{\mu,\nu} P^{\beta}_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \qquad \text{(III.7)}$$

qui se traduit par un terme de corrélation entre électrons plus négatif dans F^α que dans F^β. Cela explique que les niveaux obtenus à partir de F^α soient un peu plus stables que ceux obtenus à partir de F^β.

On rencontre cette séparation d'une manière générale dans les traitements Hartree-Fock. Nous aurons l'occasion de retrouver ces effets de corrélation dans le calcul CNDO des chaînes de carbone au chapitre IV.

III.3.4.3.5. *Autres résultats théoriques sur l'hybridation dans les petits amas - Influence des électrons d dans les agrégats de métaux de transition*

Il existe un certain nombre de résultats sur les amas d'atomes de Ni ou de Pd[26,35,36], ces derniers ayant en effet

une très grande importance dans les phénomènes de catalyse (favorisés principalement par la présence de trous dans la bande d).

Les amas Ni_n ont été étudiés surtout par Blyholder (CNDO, $2 \leq n \leq 13$), par Baetzold (CNDO et EHT) et Itoh (méthode EHT sur Ni_8). Baetzold a en outre étendu son calcul à Pd_n et à des amas mixtes CuNi, ce dernier cas étant également traité par Itoh ($NiCu_7$, Ni_4Cu_4)[36].

Ni_n et Pd_n doivent être classés ensemble du fait de la similitude de leurs propriétés[26,35,36]. C'est ainsi que les formes les plus stables sont à 3 dimensions, à la différence du cas des métaux nobles et du cadmium[26]. Le calcul "EHT" de Baetzold conduit à une configuration électronique dans les petits amas de

$$d^{9,58}\ s^{0,42}\ p^{0}$$

pour Pd_{19} cfc, et de

$$d^{9,50}\ s^{0,5}\ p^{0}$$

pour Ni_{14} cfc, indice d'une hybridation s-d qui joue un rôle important, en particulier par le fait que la 1ère orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) a pour les deux éléments un caractère d marqué.

Dans le même ordre d'idées, Johnson et Messmer[37] soulignent l'importance dans les petits amas de cuivre et de nickel, de l'hybridation 3d-4s dans la détermination de la géométrie et de la configuration électronique du système.

La même conclusion se dégage des calculs de Blyholder qui montrent que le nombre moyen d'électrons d par atome dans Ni_n tend à se situer vers 9,3 et qu'en outre le niveau de Fermi (HOMO) pour Ni_6 octaédrique ou Ni_{13} cubique se trouve être une orbitale à caractère principalement d.

Les résultats de Itoh (calcul avec une base de 9 O.A. : 3d, 4s, 4p) mettent en lumière l'influence des électrons d du nickel dans un amas linéaire mixte de 8 atomes. L'analyse des populations électroniques des agrégats Cu_8, $NiCu_7$, Ni_4Cu_4 et Ni_8 montre que le nickel, le cuivre et leurs alliages ont une bande

4sp pratiquement commune, mais que les états d dépendent énormément du type d'atome. C'est ainsi que dans Cu_8, il y a en moyenne 10 électrons d sur chaque atome de cuivre (donc pas de mélange s-d, ce qui s'accorde très bien avec l'hypothèse du § II.3. qui nous a permis de faire le calcul des agrégats Cu_n par la méthode de Hückel la plus simple avec les seules orbitales 4s), mais que si on remplace l'un des atomes centraux de la chaîne par un atome de nickel, ce dernier n'a plus que 9 électrons d. La même observation peut être faite dans le cas de Ni_4Cu_4 et enfin dans Ni_8, il y a en moyenne* approximativement 1,0 trou 3d sur chaque atome de nickel, résultat assez voisin de celui de Baetzold rappelé plus haut. Cet effet est d'ailleurs d'autant plus sensible que l'atome considéré est plus loin de la "surface" (Baetzold[26]). En outre, en relation avec ce résultat, le niveau de Fermi (HOMO) qui dans Cu_8 a un caractère uniquement sp (il se situe à environ 2 eV au-dessus de la bande 3d du cuivre) acquiert un caractère 3d d'abord faible dans $NiCu_7$, puis de plus en plus marqué quand on passe à Ni_4Cu_4 puis à Ni_8 (dans ce dernier cas, HOMO se situe dans la bande 3d qui est maintenant celle du nickel, et trahit ainsi un mélange s-d important).

D'autres agrégats analogues à CuNi, les agrégats AgPd, ont été étudiés par Baetzold[26] ; ils montrent la présence de trous d sur les atomes de palladium uniquement, ces derniers jouant un rôle très semblable à celui des atomes de nickel dans NiCu. Par contre, chaque atome d'argent possède bien dans ces amas 10 électrons d, indice d'une absence d'hybridation s-d dans l'argent (comme dans le cas de Ag_{19}[26] de structure électronique $d^{10}\ s^1\ p^0$), également en accord avec notre hypothèse du § II.3..

Ces divers résultats montrent donc tout l'intérêt que l'on peut retirer d'études des agglomérats même à l'aide de méthodes aussi approchées que par exemple la méthode de Hückel étendue.

---

*Il apparaît en fait des oscillations de charge le long de la chaîne qui sont la réponse du système à la présence des deux "surfaces" (les extrémités de la chaîne). Nous avons d'ailleurs déjà rencontré ce phénomène dans les chaînes Li_n avec le calcul CNDO du § II.4..

En particulier, on peut retrouver ainsi les grandes lignes des phénomènes expérimentaux sur les petits agrégats, que ces phénomènes soient liés aux problèmes de la catalyse ou à ceux de l'émission ionique secondaire. La conclusion générale qui en découle est que toutes les propriétés des petits agrégats d'atomes sont essentiellement régies, ainsi que nous l'avons déjà vérifié au chapitre II, par la structure électronique de la ou les dernières couches occupées de l'atome, en accord avec la règle (II) énoncée au premier chapitre.

III.4. ETUDE AB-INITIO DE QUELQUES CONFIGURATIONS DE Al_2^-, Al_2 ET Al_2^+

La méthode de Hückel, et même la méthode CNDO, malgré l'intérêt qu'elles revêtent pour l'étude des amas de quelques atomes, ne peuvent cependant pas rendre compte d'un phénomène aussi particulier que le "pic" d'émission de Al_2^- et il est alors nécessaire de faire appel, comme dans le cas de Cu_2, aux techniques les plus élaborées, les calculs ab-initio, seules susceptibles de traduire le cas particulier de Al_2^- s'il est effectivement possible de le traiter par un calcul. De plus, le fait d'avoir à étudier un ion négatif, où par conséquent les effets de corrélation risquent d'être importants, suffit à lui seul à exiger un calcul ab-initio où ces effets sont traités plus en détail que dans toute autre méthode de calcul.

III.4.1. Présentation des calculs

III.4.1.1. Généralités

A notre connaissance, les données expérimentales concernant la molécule diatomique d'aluminium sont encore très fragmentaires[38], et au point de vue théorique, le seul résultat exis-

tant est celui d'un calcul ab-initio de l'énergie de Al_2 effectué par Ransil[39] dans une base minimum pour l'état $^1\sum_g^+$ et qui montre que Al_2 est stable avec une distance d'équilibre R_e = 4,838 ua.

Aussi avons-nous entrepris de calculer les courbes d'énergie potentielle de Al_2, Al_2^- et Al_2^+ dans le but de comparer leurs stabilités respectives et de déceler si le renforcement constaté dans l'émission de Al_2^- est bien lié aux propriétés intrinsèques de ces particules diatomiques[40]. Par ailleurs, comme on l'a vu plus haut (§ III.3.2.), ce calcul doit nous renseigner sur le comportement de l'atome d'aluminium au sein d'un agglomérat et nous permettre d'étudier les agrégats du type Al_pCu_n.

III.4.1.2. Configurations étudiées

La configuration de base de l'atome d'aluminium (Z=13) est

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p$$

et il se trouve que les couches extérieures de Al_2^- sont isoélectroniques de l'ion C_2^+ étudié par Verhaegen[41].

Pour chaque état, la configuration de plus basse énergie sur laquelle a été effectué le calcul "SCF" est :

- pour Al_2^+ :

(1) $^2\Pi_u\ (1\sigma_g^2 \ldots 3\sigma_g^2\ 1\sigma_u^2 \ldots 3\sigma_u^2\ 1\pi_u^4\ 1\pi_g^4\ 4\sigma_g^2\ 4\sigma_u^2\ 2\pi_u^1)$ (1 couche ouverte)

(2) $^2\sum_g^+\ (1\sigma_g^2 \ldots\ldots\ldots\ 1\pi_u^4\ 1\pi_g^4\ 4\sigma_g^2\ 4\sigma_u^2\ 5\sigma_g^1)$ (1 couche ouverte)

- pour Al_2 :

(3) $^3\sum_g^-\ (1\sigma_g^2 \ldots\ldots\ldots\ 1\pi_u^4\ 1\pi_g^4\ 4\sigma_g^2\ 4\sigma_u^2\ 2\pi_u^2)$ (1 couche ouverte)

dont la fonction d'onde correspondante est le déterminant* :

*Les termes surmontés d'une barre symbolisent les électrons de spin β (spin $-\frac{1}{2}$). π_u^+: $L_z=1, S_z=\frac{1}{2}$; $\overline{\pi}_u^+$: $L_z=1, S_z=-\frac{1}{2}$; π_u^-: $L_z=-1, S=+\frac{1}{2}$.

$$|1\sigma_g 1\bar{\sigma}_g 2\sigma_g 2\bar{\sigma}_g \ldots 4\sigma_u 4\bar{\sigma}_u 2\pi_u^+ 2\pi_u^-| \ ,$$

(4) $^1\Sigma_g^+ \ (1\sigma_g^2 \ldots \ldots \ldots \ 1\pi_u^4 \ 1\pi_g^4 \ 4\sigma_g^2 \ 4\sigma_u^2 \ 5\sigma_g^2)$ ("couche fermée")

- pour Al_2^- :

(5) $^4\Sigma_g^- \ (1\sigma_g^2 \ldots \ldots \ldots \ 1\pi_u^4 \ 1\pi_g^4 \ 4\sigma_g^2 \ 4\sigma_u^2 \ 5\sigma_g \ 2\pi_u^2)$ (2 couches ouvertes)

de fonction d'onde :

$$|1\sigma_g 1\bar{\sigma}_g 2\sigma_g \ldots 4\sigma_u 4\bar{\sigma}_u 5\sigma_g 2\pi_u^+ 2\pi_u^-| \ ,$$

(6) $^2\Pi_u \ (1\sigma_g^2 \ldots \ldots \ldots \ 1\pi_u^4 \ 1\pi_g^4 \ 4\sigma_g^2 \ 4\sigma_u^2 \ 2\pi_u^3)$ (1 couche ouverte)

de fonction d'onde :

$$|1\sigma_g 1\bar{\sigma}_g 2\sigma_g \ldots 4\sigma_u 4\bar{\sigma}_u 2\pi_u^+ 2\bar{\pi}_u^+ 2\pi_u^-|$$

Les calculs ont été faits sur IBM 370/165-168 à l'aide du programme "ALCHEMY" écrit par Bagus et coll.[42].

III.4.1.3. Bases utilisées

Nous avons vu au chapitre I.2. que la méthode générale LCAO consiste à développer les fonctions d'onde moléculaires ψ_i sur une base d'orbitales atomiques ϕ_μ, avec :

$$\psi_i = \sum_\mu c_{i\mu} \phi_\mu$$

Dans ce calcul, nous avons utilisé successivement trois bases d'O.A. de Slater (désignées par I, II et III).

III.4.1.3.1. *Base I*

Elle comprend la base minimale ($1s\sigma 2s\sigma 2p\sigma 2p\pi 3s\sigma 3p\sigma 3p\pi$) de Clementi-Raimondi[43] que nous avons complétée par une orbitale

3d de polarisation (composantes 3dσ, 3dπ, 3dδ). Cette orbitale a été ajoutée en vue d'augmenter un peu la flexibilité de la base (très réduite dans le cas d'une base minimale à cause du petit nombre de coefficients $c_{i\mu}$), en lui fournissant en particulier des composantes ayant un caractère directionnel plus marqué (cf. § II.5.2.) que les orbitales s par exemple (symétrie sphérique) et étant par là même plus aptes à former une liaison.

Chaque orbitale atomique étant caractérisée par son exposant ζ, nous avons dû déterminer les exposants ζ de manière à adapter la base à notre problème. En effet, les exposants correspondants à une base d'orbitales de Slater qui décrit l'atome n'ont aucune raison de convenir au cas de la molécule diatomique. En toute rigueur, pour une base minimale de ce type, il faudrait minimiser l'énergie de chaque état étudié de la molécule par rapport à tous les ζ de la base ou tout au moins pour ceux des orbitales les plus externes (qui sont en effet les plus sensibles à la présence d'un autre atome, au contraire des O.A. de "coeur"), pour chaque distance interatomique R, ce qui est très long et utilise beaucoup de temps de calcul à la machine. Nous avons préféré procéder en deux temps.

- Tout d'abord, avec les exposants donnés par Clementi-Raimondi et $\zeta_{3d} = 1,5$, nous avons recherché par variation de R, la présence éventuelle d'un minimum de l'énergie SCF de $Al_2(^3\Sigma_g^-)$. Ce minimum a été trouvé en R = 4,24 ua.

- Partant ensuite de cette distance supposée d'équilibre, nous avons procédé à une nouvelle minimisation de l'énergie SCF de $Al_2(^3\Sigma_g^-)$ en faisant varier ζ_{3s}, ζ_{3p} et ζ_{3d}. Les valeurs ainsi obtenues sont données tableau T.III.10.

Nous avons ensuite supposé ces ζ valables à toute distance.

La base I ainsi composée comporte en tout 20 orbitales atomiques : 12σ, 6π et 2δ. Une fois la base I fixée, nous avons de nouveau recherché la distance R qui minimise l'énergie SCF : cette distance est $R_e^I = 4,24$ ua, pour $Al_2(^3\Sigma_g^-)$.

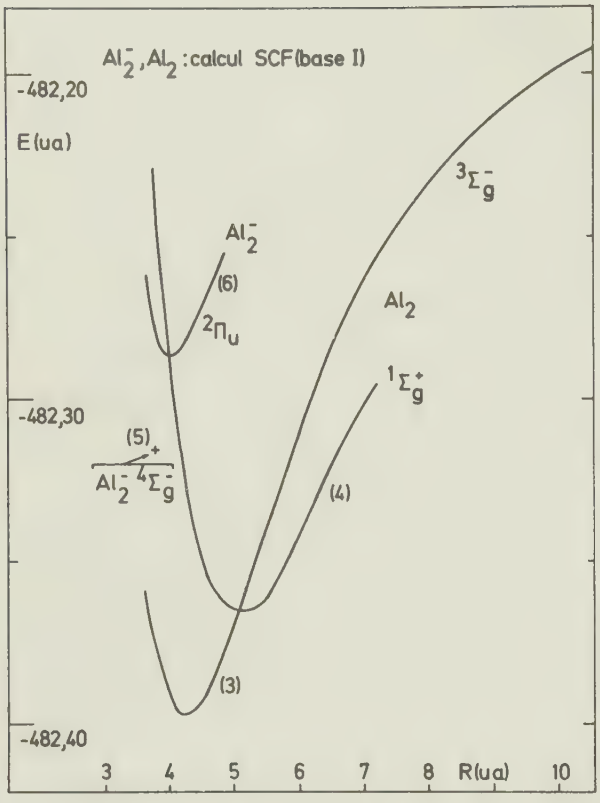


Figure III-13 :

Calcul SCF dans la base I de Al_2 (états (3) et (4)) et de Al_2^- (état (6)).

L'énergie de l'état (5) de Al_2^- (indiquée par une croix) a été calculée pour la seule distance de 3,75 ua.

Tableau T.III.10 :

Etude ab-initio de Al_2.
Exposants des diverses bases utilisées : bases I et II modifiées à partir de la base donnée réf. 43; base III = base de Clementi de Al^- (réf. 44) sauf la composante 3p' + 3d, 4s et 4p.

* L'exposant donné par Clementi pour la composante 3p' (0,4833) a dû être pris supérieur à 0,50 pour des questions de convergence du programme ALCHEMY.

orbitales atomiques	exposants ζ			Base III			
	Ransil	Base I	Base II	comp.	ζ	comp.	ζ
1s	12,700	12,5910	12,5910	1s	13,7557	3p	1,7300
2s	4,425	4,1068	4,1068	1s'	21,3600	3p'*	0,5100
2p	4,425	4,4817	4,4817	2s	4,5468	3p''	3,9109
3s	1,1667	1,3750	1,3750	2s'	12,4000	3p'''	1,0118
3p	1,1667	1,400	1,400	2p	5,4804	composantes supplémentaires	
				2p'	10,9301		
3d	-	0,900	1,000	3s	1,7945	3d	1,000
4s	-	-	0,850	3s'	0,9780	4s	0,850
4p	-	-	1,600	3s''	3,1209	4p	1,600

III.4.1.3.2. *Base II*

Nous avons ajouté à la base I, des orbitales 4s et surtout 4p (composantes $4s\sigma$, $4p\sigma$, $4p\pi$) toujours dans le but d'accroître encore la flexibilité de la base, condition essentielle pour minimiser le plus correctement possible les énergies SCF. Pour trouver les exposants de ces nouvelles O.A., nous avons fait varier ζ_{3d}, ζ_{4s}, ζ_{4p} tout en conservant les valeurs de ζ_{3s} et ζ_{3p} déterminées pour la base I, en minimisant l'énergie SCF de l'état $^4\Sigma_g^-$ de Al_2^- à la distance R = 4,5 ua supposée d'équilibre.

La base II comprend donc au total 26 orbitales (16σ, 8π, 2δ) dont les exposants figurent dans le tableau T.III.10.

III.4.1.3.3. *Base III*

Elle est formée de la "base étendue" donnée par les tables de Clementi[44] pour l'ion Al^- augmentée des mêmes orbitales 3d, 4s et 4p que la base II. Nous avons estimé cette fois que la présence de nombreuses composantes, donc de nombreux paramètres variationnels, donnaient à la base une flexibilité suffisante pour s'adapter au problème traité sans qu'il soit nécessaire de procéder à une nouvelle minimisation de l'énergie SCF par variation des exposants.

Cette base étendue comporte alors 50 orbitales atomiques (32σ, 16π, 2δ) dont les exposants figurent dans le tableau T.III.10.

III.4.2. Résultats des calculs SCF

III.4.2.1. Base I

Nous avons d'abord calculé les énergies des états (3), (4) et (6) avec les fonctions d'onde correspondantes dans la base I pour plusieurs distances interatomiques (3,5 ua < R ≤ 15 ua) (figure III-13). Les deux états étudiés de Al_2 ont leurs minimums respectifs (en R = 4,24 ua pour $^3\Sigma_g^-$ et en R ∿ 5 ua pour $^1\Sigma_g^+$) bien au-dessous de celui de Al_2^- (en R = 4,0 ua pour l'état $^2\Pi_u$).

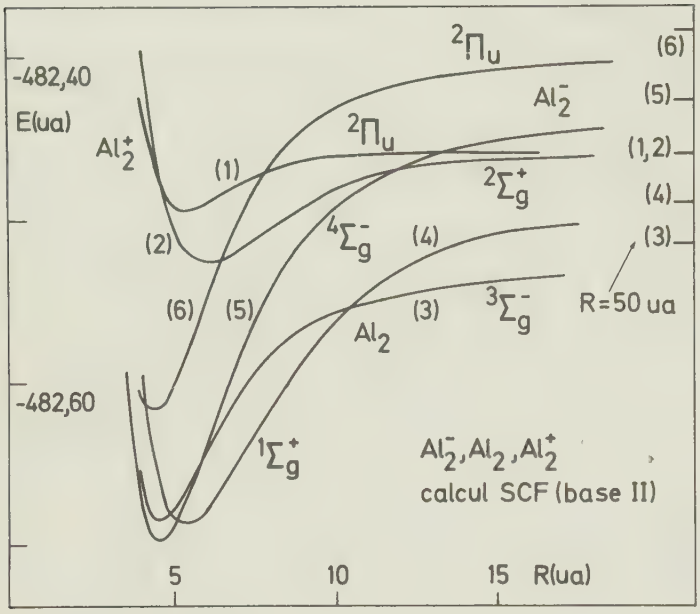


Figure III-14 :

Calcul SCF dans la base II de l'énergie E (ua) en fonction de la distance interatomique R (ua) pour les divers états de Al_2, Al_2^+ et Al_2^- .

Les limites de E pour R=50 ua sont indiquées à droite de la figure et leurs numéros correspondent aux différents états.

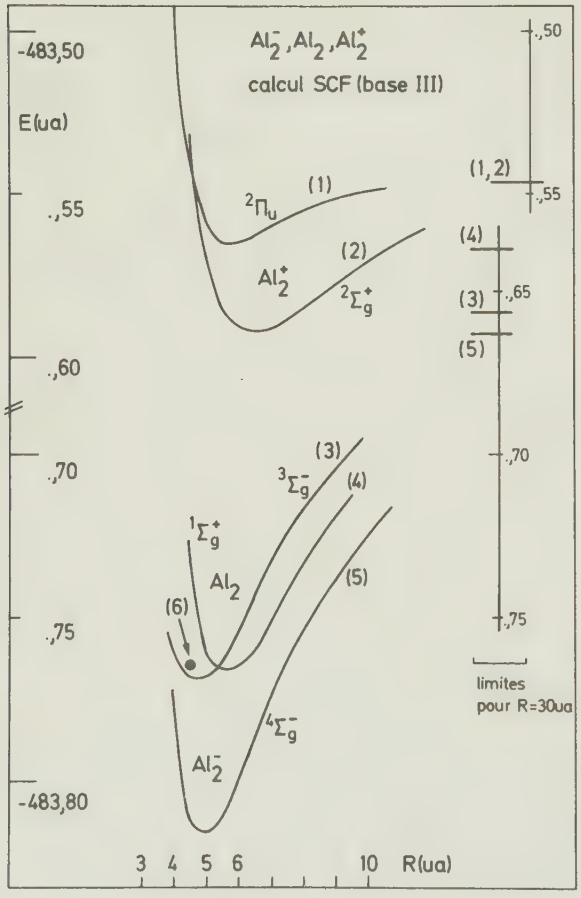


Figure III-15 :

Calcul SCF dans la base III (étendue) de l'énergie E (ua) en fonction de R (ua) pour les 2 états de Al_2^+ (échelles décalées), les 2 états de Al_2 et l'état (5) de Al_2^-.

Une seule valeur (cercle plein) a été calculée pour l'état (6) de Al_2^-.

Les limites des courbes pour R=30 ua sont indiquées à droite de la figure avec le numéro des états.

deux dernières O.M. occupées sont maintenant négatives pour les 2 états et pour la distance d'équilibre (on a $\varepsilon(5\sigma_g) = -0,065$ ua et $\varepsilon(2\pi_u) = -0,061$ ua).

Par ailleurs, à la distance d'équilibre $R_e = 4,5$ ua, l'état (5) de Al_2^- se trouve à environ 0,01 ua au-dessous de l'état (3) de Al_2, mais dès que R augmente et dépasse 5,5 ua, la courbe de l'état (5) passe au-dessus de celle de l'état (3) et monte rapidement vers des énergies plus élevées que celles de l'état (3) de Al_2 à grande distance interatomique.

Ce dernier résultat conduit à la conclusion que la base II, bien qu'ayant amélioré les valeurs des énergies par rapport au calcul dans la base I, n'est encore guère satisfaisante pour la représentation de Al_2^- : en effet, d'après la valeur expérimentale de l'affinité électronique de l'atome d'aluminium[46] et d'après les tables de Clementi qui donne $E(Al^-)$ très légèrement inférieure à $E(Al)$, de 0,04 eV, on devrait trouver la courbe de l'état (5) entièrement *au-dessous* de la courbe de l'état le plus stable de Al_2. Cela nous a alors incité à prendre une base étendue.

III.4.2.3. Base III

Les calculs effectués dans la base III conduisent à une nouvelle stabilisation (figure III-15), mais cette fois très prononcée, des valeurs des énergies SCF, quels que soient les états envisagés. Remarquons toutefois que cette stabilisation est de moins en moins marquée à mesure que l'on va de l'ion négatif vers la molécule neutre, puis vers l'ion positif (figures III-14 et 15), ce qui montre bien l'importance du choix d'une base étendue pour décrire l'ion négatif Al_2^-.

Ainsi l'état (3) de Al_2 pour R = 4,5 ua a maintenant une énergie située à 1,084 ua au-dessous de celle du même état calculée dans la base II. Pour l'état (4) à couche fermée, la diminution est du même ordre. A faible distance interatomique, l'état (3) à couche ouverte de Al_2 reste, comme dans les deux calculs précédents, légèrement plus stable que l'état (4) à couche fermée.

Dans le cas de Al_2^-, la diminution de l'énergie de l'état (5), toujours pour R = 4,5 bohrs, est de 1,115 ua et la courbe d'énergie potentielle correspondante se situe maintenant entièrement au-dessous des deux courbes de Al_2, ce qui constitue un résultat satisfaisant d'après la remarque de la fin du paragraphe précédent.

La base étendue, conduisant à une plus grande rigueur dans le calcul, donc une meilleure description de Al_2^- que les bases I et II, montre que l'ion moléculaire négatif semble être effectivement plus stable que la molécule neutre ; et puisque le résultat obtenu dans cette base tend à reproduire le comportement expérimental, la base III paraît en conséquence mieux convenir à l'étude comparée de Al_2 et Al_2^- que les bases plus réduites I et II, et sera désormais la seule utilisée dans la suite des calculs.

III.4.3. Interaction de configurations (base III)

Nous avons déjà dit (§ I.2.7. et § II.5.3.4.) que la représentation en orbitales moléculaires n'est valable qu'au voisinage de la distance d'équilibre R_e de la molécule et qu'elle devient très mauvaise pour $R \sim \infty$, c'est-à-dire pour représenter les atomes séparés. Si l'on fait croître R, on constate en effet que la fonction d'onde ne correspond pas à une dissociation en des atomes à l'état neutre. Pour obtenir une dissociation correcte, il faut utiliser un mélange de configurations de même symétrie.

Dans le tableau T.III.11, nous indiquons pour chaque état étudié de Al_2^-, Al_2 et Al_2^+ les diverses configurations que nous avons fait interagir avec la configuration initiale, ainsi que les fonctions d'onde correspondantes.

Les résultats de l'interaction de configurations sont récapitulés sur la figure III-16 qui montre les variations de l'énergie potentielle E avec la distance interatomique R ainsi que les valeurs limites vers lesquelles tendent les différents états (les chiffres entre parenthèses, repérant les états, font correspondre respectivement chaque courbe et sa limite). D_e^-, D_e^o et D_e^+ repré-

$Al_2\ {}^1\Sigma_g^+$ Configurations	n bre	Fonctions d'onde Déterminants
$..4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 5\sigma_g^2$	1	$\lvert 5\sigma_g \overline{5\sigma_g}\rvert$
$..4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 5\sigma_u^2$	1	$\lvert 5\sigma_u \overline{5\sigma_u}\rvert$
$..4\sigma_g^2 5\sigma_g^2 5\sigma_u^2$	1	
$..4\sigma_u^2 5\sigma_g^2 5\sigma_u^2$	1	
$..4\sigma_g^2 2\pi_u^2 2\pi_g^2$	3	$\varphi_1 = \lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\pi_u^+\overline{\pi_u^+}\pi_g^+\overline{\pi_g^+}\rvert - \lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\pi_u^+\overline{\pi_u^+}\pi_g^-\overline{\pi_g^-}\rvert - \lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\pi_u^-\overline{\pi_u^-}\pi_g^+\overline{\pi_g^+}\rvert + \lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\pi_u^-\overline{\pi_u^-}\pi_g^-\overline{\pi_g^-}\rvert$ $\varphi_2 = \lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\pi_u^+\overline{\pi_u^+}\pi_g^-\overline{\pi_g^-}\rvert$ $\varphi_3 = \lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\pi_u^+\overline{\pi_u^-}\pi_g^+\overline{\pi_g^-}\rvert$
$..4\sigma_u^2 2\pi_u^2 2\pi_g^2$	3	$\varphi_1', \varphi_2', \varphi_3'$ déduites de $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ en remplaçant $\lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\rvert$ par $\lvert\sigma_u\overline{\sigma_u}\rvert$
$..4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 2\pi_u^2$	1	$\lvert\pi_u^+\overline{\pi_u^-}\rvert - \lvert\overline{\pi_u^+}\pi_u^-\rvert$
$..4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 2\pi_g^2$	1	$\lvert\pi_g^+\overline{\pi_g^-}\rvert - \lvert\overline{\pi_g^+}\pi_g^-\rvert$
$..4\sigma_g^2 2\pi_u^4$	1	$\lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\pi_u^+\overline{\pi_u^+}\pi_u^-\overline{\pi_u^-}\rvert$
$..4\sigma_g^2 2\pi_g^4$	1	$\lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\pi_g^+\overline{\pi_g^+}\pi_g^-\overline{\pi_g^-}\rvert$
$..4\sigma_u^2 2\pi_u^4$	1	$\lvert\sigma_u\overline{\sigma_u}\pi_u^+\overline{\pi_u^+}\pi_u^-\overline{\pi_u^-}\rvert$
$..4\sigma_u^2 2\pi_g^4$	1	$\lvert\sigma_u\overline{\sigma_u}\pi_g^+\overline{\pi_g^+}\pi_g^-\overline{\pi_g^-}\rvert$

$Al_2\ {}^3\Sigma_g^-$ Configurations	n bre	Fonctions d'onde Déterminants
$..4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 2\pi_u^2$	1	$\lvert\pi_u^+\pi_u^-\rvert$
$..4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 2\pi_g^2$	1	$\lvert\pi_g^+\pi_g^-\rvert$
$..4\sigma_g^2 2\pi_u^2 2\pi_g^2$	2	$\varphi_1 = \lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\pi_u^+\overline{\pi_u^-}\pi_g^+\overline{\pi_g^-}\rvert - \lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\pi_u^+\overline{\pi_u^-}\pi_g^-\overline{\pi_g^+}\rvert$ $\varphi_2 = \lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\pi_u^+\overline{\pi_u^-}\pi_g^+\overline{\pi_g^-}\rvert - \lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\pi_u^-\overline{\pi_u^+}\pi_g^+\overline{\pi_g^-}\rvert$
$..4\sigma_u^2 2\pi_u^2 2\pi_g^2$	2	φ_1', φ_2' déduites de φ_1, φ_2 en remplaçant $\lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\rvert$ par $\lvert\sigma_u\overline{\sigma_u}\rvert$
$..4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 2\pi_u^2$	1	
$..4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 2\pi_g^2$	1	
$..4\sigma_g^2 5\sigma_g^2 2\pi_u^2$	1	
$..4\sigma_g^2 5\sigma_u^2 2\pi_u^2$	1	
$..4\sigma_u^2 5\sigma_g^2 2\pi_u^2$	1	
$..4\sigma_u^2 5\sigma_u^2 2\pi_u^2$	1	
$..4\sigma_g^2 5\sigma_g^2 2\pi_g^2$	1	
$..4\sigma_g^2 5\sigma_u^2 2\pi_g^2$	1	
$..4\sigma_u^2 5\sigma_g^2 2\pi_g^2$	1	
$..4\sigma_u^2 5\sigma_u^2 2\pi_g^2$	1	

$Al_2^-\ {}^4\Sigma_g^-$ Configurations	n bre	Fonctions d'onde Déterminants
$..4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 5\sigma_g 2\pi_u^2$	1	$\lvert 5\sigma_g 2\pi_u^+ 2\pi_u^-\rvert$
$..4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 5\sigma_g 2\pi_g^2$	1	$\lvert 5\sigma_g 2\pi_g^+ 2\pi_g^-\rvert$
$..4\sigma_g^2 4\sigma_u 2\pi_u^2 2\pi_g$	1	$\lvert 4\sigma_u 2\pi_u^+ 2\overline{\pi_u^+} 2\pi_u^- 2\pi_g^-\rvert$
$..4\sigma_g^2 4\sigma_u 2\pi_u 5\sigma_g^2 2\pi_g$	1	$\lvert 4\sigma_u 2\pi_u^+ 5\sigma_g 5\overline{\sigma_g} 2\pi_g^-\rvert$
$..4\sigma_g^2 4\sigma_u 2\pi_u 5\sigma_u^2 2\pi_g$	1	$\lvert 4\sigma_u 2\pi_u^+ 5\sigma_u 5\overline{\sigma_u} 2\pi_g^-\rvert$
$..4\sigma_g^2 5\sigma_g 2\pi_u^2 2\pi_g^2$	2	$\varphi_1 = \lvert 4\sigma_g 4\overline{\sigma_g} 5\sigma_g \pi_u^+\overline{\pi_u^-}\rvert\left[\lvert\pi_g^+\overline{\pi_g^-}\rvert - \lvert\overline{\pi_g^+}\pi_g^-\rvert\right]$ $\varphi_2 = \lvert 4\sigma_g 4\overline{\sigma_g} 5\sigma_g\rvert\left[\lvert\pi_u^+\overline{\pi_u^-}\rvert - \lvert\overline{\pi_u^+}\pi_u^-\rvert\right]\lvert\pi_g^+\pi_g^-\rvert$
$..4\sigma_u^2 5\sigma_g 2\pi_u^2 2\pi_g^2$	2	$\varphi_1' = \lvert 4\sigma_u 4\overline{\sigma_u} 5\sigma_g \pi_u^+\overline{\pi_u^-}\rvert\left[\lvert\pi_g^+\overline{\pi_g^-}\rvert - \lvert\overline{\pi_g^+}\pi_g^-\rvert\right]$ $\varphi_2' = \lvert 4\sigma_u 4\overline{\sigma_u} 5\sigma_g\rvert\left[\lvert\pi_u^+\overline{\pi_u^-}\rvert - \lvert\overline{\pi_u^+}\pi_u^-\rvert\right]\lvert\pi_g^+\pi_g^-\rvert$
$..4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 2\pi_u 2\pi_g 5\sigma_u$	1	$\lvert 5\sigma_u 2\pi_u^+ 2\pi_g^-\rvert - \lvert 5\sigma_u 2\pi_u^- 2\pi_g^+\rvert$

Tableau T.III.11 :

Interaction de configurations pour les divers états de Al_2, Al_2^- et Al_2^+.

La configuration citée en premier dans chaque cas est celle de plus basse énergie, les autres sont rangées dans un ordre indépendant de celui de leurs énergies.

$Al_2^+\ {}^2\Sigma_g^+$ Configurations	n bre	Fonctions d'onde Déterminants
$..4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 5\sigma_g$	1	
$..4\sigma_g^2 5\sigma_g 2\pi_u^2$	1	$\lvert 4\sigma_g 4\overline{\sigma_g}\rvert\left[\lvert 5\sigma_g 2\pi_u^+ 2\overline{\pi_u^+}\rvert - \lvert 5\sigma_g 2\overline{\pi_u^+} 2\pi_u^-\rvert\right]$
$..4\sigma_g^2 5\sigma_g 2\pi_g^2$	1	" $\left[\lvert 5\sigma_g 2\pi_g^+ 2\overline{\pi_g^-}\rvert - \lvert 5\sigma_g 2\overline{\pi_g^+} 2\pi_g^-\rvert\right]$
$..4\sigma_u^2 5\sigma_g 2\pi_u^2$	1	
$..4\sigma_u^2 5\sigma_g 2\pi_g^2$	1	
$..4\sigma_g^2 5\sigma_g 5\sigma_u^2$	1	
$..4\sigma_u^2 5\sigma_g 5\sigma_u^2$	1	
$..4\sigma_g^2 2\pi_u 2\pi_g 5\sigma_u$	2	$\varphi_1 = -\lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\pi_u^-\sigma_u\overline{\pi_g^+}\rvert - \lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\pi_u^-\sigma_u\pi_g^+\rvert + 2\lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\pi_u^+\sigma_u\overline{\pi_g^-}\rvert - \lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\pi_u^+\sigma_u\pi_g^-\rvert + 2\lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\pi_u^+\overline{\sigma_u}\pi_g^-\rvert$ $\varphi_2 = -\lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\pi_u^-\sigma_u\overline{\pi_g^+}\rvert + \lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\pi_u^-\sigma_u\pi_g^+\rvert - \lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\pi_u^+\sigma_u\overline{\pi_g^-}\rvert + \lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\pi_u^+\sigma_u\pi_g^-\rvert$
$..4\sigma_u^2 2\pi_u 2\pi_g 5\sigma_u$	2	φ_1', φ_2' déduites de φ_1, φ_2 en remplaçant $\lvert 4\sigma_g 4\overline{\sigma_g}\rvert$ par $\lvert 4\sigma_u 4\overline{\sigma_u}\rvert$

$Al_2^+\ {}^2\Pi_u$ Configurations	n bre	Fonctions d'onde Déterminants
$..4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 2\pi_u$	1	$\lvert 2\pi_u^+\rvert$
$..4\sigma_g^2 5\sigma_g^2 2\pi_u$	1	
$..4\sigma_g^2 5\sigma_u^2 2\pi_u$	1	
$..4\sigma_u^2 5\sigma_g^2 2\pi_u$	1	
$..4\sigma_u^2 5\sigma_u^2 2\pi_u$	1	
$..4\sigma_g^2 2\pi_u 2\pi_g^2$	1	$\lvert\sigma_g\overline{\sigma_g}\rvert\left[\lvert\pi_u^+\pi_g^+\overline{\pi_g^-}\rvert + \lvert\pi_u^+\pi_g^-\overline{\pi_g^+}\rvert\right]$
$..4\sigma_u^2 2\pi_u 2\pi_g^2$	1	$\lvert\sigma_u\overline{\sigma_u}\rvert\left[\quad " \quad\right]$
$..4\sigma_g^2 5\sigma_g 5\sigma_u 2\pi_g$	1	$\lvert 4\sigma_g 4\overline{\sigma_g}\rvert\left[\lvert\pi_g^+ 5\overline{\sigma_g} 5\sigma_u\rvert - \lvert\pi_g^+ 5\sigma_g 5\overline{\sigma_u}\rvert\right]$
$..4\sigma_u^2 5\sigma_g 5\sigma_u 2\pi_g$	1	$\lvert 4\sigma_u 4\overline{\sigma_u}\rvert\left[\quad " \quad\right]$

sentent respectivement la profondeur des puits de potentiel de $Al_2^-(^4\Sigma_g^-)$, de $Al_2(^3\Sigma_g^-)$ et de $Al_2^+(^2\Sigma_g^+)$.

III.4.4. Dissociation des divers états

Revenons maintenant sur l'étude de la dissociation. Au chapitre précédent, l'exemple simple de la molécule d'hydrogène nous a indiqué la manière de rechercher les configurations excitées qui donnent avec la configuration de base, un résultat correct à l'infini. Nous allons examiner plus particulièrement chacun des 5 états sur lesquels nous avons fait l'interaction des configurations.

En réalité, dans le cas présent, le problème est beaucoup plus complexe car nous travaillons avec une base étendue pour laquelle chaque O.M., par exemple de type σ, peut se construire par combinaison linéaire à partir de toutes les O.A.σ (ici au nombre de 16 sur chaque atome). Il n'est pas dans notre intention de déterminer rigoureusement les produits de dissociation des états de Al_2^- et Al_2 que nous étudions car il est bien connu que c'est au niveau de la détermination des états dans lesquels on peut trouver les atomes résultant de la dissociation, que se situent les principales difficultés[45,47]. Nous rechercherons donc simplement des indications sur ce que l'on peut s'attendre à obtenir de manière à avoir un "fil conducteur" dans nos calculs et essayer d'atteindre au mieux les énergies de dissociation de Al_2 et de ses ions. En outre, l'application des règles de Wigner-Witmer[48] pour $R \sim \infty$ nous servira également de vérification pour les différents cas traités.

III.4.4.1. Expressions des orbitales moléculaires en fonction des orbitales atomiques

Il nous faut tout d'abord indiquer de quelle manière les O.M. sont construites à partir des O.A. de la base III centrées soit sur l'atome A, soit sur l'atome B. C'est en fait déjà à ce

niveau que se pose un problème fondamental, comme nous l'avons dit un peu plus haut, puisqu'il s'agit en fait de "corréler" les O.M. avec les O.A. des atomes séparés. Remarquons qu'il faudrait en toute rigueur séparer le cas de Al_2 de celui de Al_2^- ou Al_2^+.

Nous allons procéder pour simplifier la question à certaines approximations.

Prenons par exemple le cas de $Al_2(^1\Sigma_g^+)$ et rapportons les composantes de ses O.M. pour R = 60 ua ($R \sim \infty$) aux composantes des O.A. correspondantes (ou tout au moins que nous pouvons supposer comme telles en nous référant au cas simple de la base minimale) de l'atome de Al dans son état fondamental ^2P. Ainsi, la projection de toutes les composantes de l'O.M. $1\sigma_g$ (ou $1\sigma_u$) sur les composantes de l'O.A. 1s donne en moyenne un rapport de 0,706 soit $1/\sqrt{2}$. On en conclut donc qu'on peut écrire de manière relativement correcte la décomposition des O.M. sous la forme :

(III.8) $$1\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A + 1s_B) \ , \quad 1\sigma_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A - 1s_B) \ .$$

De même, les projections de $3\sigma_g$ (ou $3\sigma_u$) sur les composantes de l'O.A. $2p\sigma$ ont une valeur moyenne de 0,685, très voisine de $1/\sqrt{2}$ et on supposera que l'on peut écrire :

(III.9) $$3\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p\sigma_A - 2p\sigma_B) \ , \quad 3\sigma_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p\sigma_A + 2p\sigma_B)$$

(avec une même orientation des axes de référence sur les deux atomes conformément au schéma III-17).

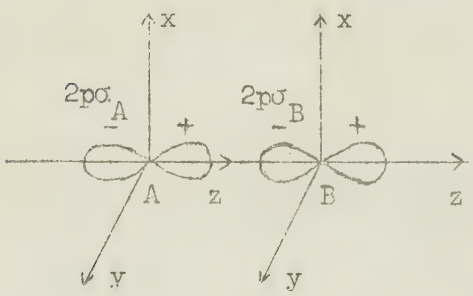


Figure III.17

Le même processus permet d'écrire également :

(III.10) $$4\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(3s_A+3s_B) \ , \quad 4\sigma_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(3s_A-3s_B)$$

$$5\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(3p\sigma_A - 3p\sigma_B)$$

Remarquons que cette écriture des O.M. est d'autant meilleure que les O.M. sont plus profondes. Néanmoins, nous supposerons que les relations telles que (III.10) sont valables exactement, même pour les O.M. les plus externes.

comp.	1s atomique	$1\sigma_g(Al_2\ ^1\Sigma_g^+)$	rapp. $1\sigma_g/1s_{Al}$	rapp. moy. (± écart-type)
1s	0,852508	0,602829	0,7071	0,7059 (±0,0010) $\simeq \frac{1}{\sqrt{2}}$
1s'	0,018903	0,013360	0,7068	
2s	0,005078	0,003584	0,7058	
2s'	0,152848	0,108072	0,7071	
3s	0,001473	0,001039	0,7054	
3s'	-0,000995	-0,000701	0,7046	
3s''	-0,002191	-0,001545	0,7052	
4s	0,000471	0,000332	0,7049	

comp.	2pσ atomique	$3\sigma_g(Al_2\ ^1\Sigma_g^+)$	rapp. $3\sigma_g/2p\sigma$	rapp. moyen
2p	0,638243	-0,451149	-0,7069	-0,6849 (±0,0491)
2p'	0,033910	-0,023982	-0,7072	
3p	0,014457	-0,010657	-0,7372	
3p'	0,000726	-0,000440	-0,6061	
3p''	0,411946	-0,291371	-0,7073	
3p'''	-0,003076	0,001983	-0,6447	
4p	0,000029	0,000657	~~+22,65~~	

	3s atomique	$4\sigma_g(Al_2\ ^1\Sigma_g^+)$	rapp. $4\sigma_g/3s_{Al}$	rapp. moy.
1s	0,049046	-0,035380	-0,7214	-0,7102 (±0,0241) $\simeq -\frac{1}{\sqrt{2}}$
1s'	0,002230	-0,001508	-0,6762	
2s	-0,254188	0,182220	-0,7169	
2s'	0,032176	-0,022931	-0,7127	
3s	0,650047	-0,477638	-0,7348	
3s'	0,568242	-0,385207	-0,6779	
3s''	-0,093774	0,069516	-0,7413	
4s	-0,094662	0,066250	-0,7000	

	3pσ atomique	$5\sigma_g(Al_2\ ^1\Sigma_g^+)$	rapp. $5\sigma_g/3p\sigma$	rapp. moy.
2p	-0,112606	-0,067077	0,5957	+0,6315 (±0,0795)
2p'	-0,006769	-0,004130	0,6101	
3p	0,210054	0,130250	0,6201	
3p'	0,105155	0,252114	~~2,3976~~	
3p''	-0,085207	-0,052056	0,6109	
3p'''	0,833010	0,469477	0,5636	
4p	-0,058174	-0,045878	0,7886	

T.III.12 a

Tableau T.III.12 :

Comparaison des composantes des O.M. de Al_2 ($^1\Sigma_g^+$, 60 ua) et Al_2^- ($^4\Sigma_g^-$, 60 ua) aux composantes des O.A. de Al (^2P) ou Al^- (^3P).

T.III.12 a : Al_2 , composantes σ

T.III.12 b : Al_2^- , composantes σ

T.III.12 c : composantes π de Al_2 et Al_2^- .

comp.	$1\sigma_g(Al_2^-\ ^4\Sigma_g^-)$	Al 1s atomiq.	rapp. $1\sigma_g/1sAl$	rapp. moyen (± écart type)
1s	0,602820	0,852508	0,7071	0,7064 (±0,0008)
1s'	0,013364	0,018903	0,7070	
2s	0,03588	0,005078	0,7066	
2s'	0,108077	0,152848	0,7071	
3s	0,001041	0,001473	0,7067	
3s'	-0,000702	-0,000995	0,7055	
3s''	-0,001547	-0,002191	0,7061	
4s	0,000332	0,000471	0,7049	

comp.	Al^- 1s atomiq.	rapp. $1\sigma_g/1sAl^-$	rapp. moy.
1s	0,852486	0,7071	0,7053 (±0,0016)
1s'	0,018913	0,7066	
2s	0,005086	0,7055	
2s'	0,152860	0,7070	
3s	0,001476	0,7053	
3s'	-0,000998	0,7034	
3s''	-0,002198	0,7038	
4s	0,000472	0,7034	

	$5\sigma_g(Al_2^-\ ^4\Sigma_g^-)$	Al 3pσ at.	rapp. $5\sigma_g/3p\sigma_{Al}$	rapp. moy.
2p	-0,061184	-0,112606	0,5434	0,4623 (±0,0751)
2p'	-0,003206	-0,006769	0,4736	
3p	0,101469	0,210054	0,4831	
3p'	0,380232	0,105155	~~3,6159~~	
3p''	-0,040305	-0,085207	0,4730	
3p'''	0,282073	0,833010	0,3386	
4p	0,054644	-0,058174	~~-0,9393~~	

	Al^- 3pσ at.	rapp. $5\sigma_g/3p\sigma_{Al^-}$	rapp. moy.
2p	-0,089192	0,6860	0,6748 (±0,0541)
2p'	-0,004859	0,6598	
3p	0,153487	0,6611	
3p'	0,492178	0,7726	
3p''	-0,061052	0,6602	
3p'''	0,463130	0,6091	
4p	0,047054	~~1,1613~~	

T.III.12 b

comp.	$1\pi_{u,g}(Al_2\ ^1\Sigma_g^+)$	2pπ atomique	rapp. $1\pi_u/2p\pi$ at.	rapport moyen (± écart type)
2p	0,449954	0,636026	0,7075	0,7289 (±0,0739)
2p'	0,023999	0,033946	0,7070	
3p	0,013407	0,019469	0,6886	
3p'	0,000266	0,000353	0,7535	
3p''	0,291813	0,412842	0,7068	
3p'''	-0,000634	-0,000718	0,8830	
4p	-0,003527	-0,005378	0,6558	

	$2\pi_u(Al_2^-\ ^4\Sigma_g^-)$	Al^- 3pπ atom.	rapp. $2\pi_u/3p\pi$	rapport moy.
2p	-0,061325	-0,089395	0,6860	0,7234 (±0,1119)
2p'	-0,003268	-0,004866	0,6716	
3p	0,103072	0,153117	0,6732	
3p'	0,374230	0,493587	0,7582	
3p''	-0,041072	-0,061134	0,6718	
3p'''	0,295218	0,461450	0,6398	
4p	0,046006	0,047754	0,9634	

comp.	$1\pi_u(Al_2^-\ ^4\Sigma_g^-)$	Al 2pπ atom.	rapp. $1\pi_u/2p\pi_{Al}$	rapp. moyen
2p	0,450360	0,636026	0,7081	0,7325 (±0,1061) ~0,8176 (±0,3815)
2p'	0,024000	0,033946	0,7070	
3p	0,012239	0,019469	0,6286	
3p'	0,000322	0,000353	0,9122	
3p''	0,291734	0,412842	0,7067	
3p'''	-0,001165	-0,000718	1,6226	
4p	-0,002356	-0,005379	0,4380	

	Al^- 2pπ atom.	rapp. $1\pi_u/2p\pi_{Al^-}$	rapp. moy.
2p	0,636583	0,7075	0,7042 (±0,0699)
2p'	0,033957	0,7068	
3p	0,017574	0,6964	
3p'	0,000525	0,6133	
3p''	0,412803	0,7067	
3p'''	-0,001385	0,8412	
4p	-0,003585	0,6572	

T.III.12 c

En appliquant le même traitement aux O.M. de type π, on obtient :

III.11) $$1\pi_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p\pi_A + 2p\pi_B) \quad , \quad 1\pi_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p\pi_A - 2p\pi_B)$$

Nous aurons également à étudier la dissociation des ions Al_2^- et Al_2^+. Dans le tableau T.III.12, nous rapportons les composantes de certaines O.M. de $Al_2^-(^4\Sigma_g^-)$ aux O.A. de la base atomique de l'atome Al neutre (état ^2P) ainsi qu'à celles de l'ion $Al^-(^3P)$. Nous voyons cette fois que pour les orbitales moléculaires les plus externes, la valeur moyenne du rapport à l'une ou l'autre base tend à s'écarter de $1/\sqrt{2}$. Cependant, nous supposerons encore que l'on peut écrire les O.M. de l'ion Al_2^- (et de Al_2^+) avec les mêmes décompositions que celles de Al_2 (relations III.8 à 11). En outre, nous écrirons les orbitales virtuelles $5\sigma_u$, $2\pi_u$ (orbitale virtuelle uniquement pour les états (2) et (4) rappelons-le) et $2\pi_g$ sous la même forme :

III.12) $$5\sigma_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(3p\sigma_A + 3p\sigma_B), \quad 2\pi_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(3p\pi_A + 3p\pi_B), \quad 2\pi_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(3p\pi_A - 3p\pi_B)$$

Nous allons à présent employer ces développements dans l'étude de la dissociation des états (1) à (5), et en comparant avec le résultat du calcul machine, nous pourrons déterminer si nous obtenons la bonne dissociation en des atomes ou des ions en leur état "normal ".

Remarquons que les électrons les plus internes appartiennent à des couches fermées, $1\sigma_g^2\ 1\sigma_u^2 \ldots 4\sigma_g^2\ 4\sigma_u^2\ 1\pi_u^4\ 1\pi_g^4$, qui comme He_2, doivent se dissocier correctement. Aussi ne les ferons-nous pas intervenir dans l'analyse suivante. Signalons cependant qu'en toute rigueur, nous devrions faire appel à des configurations excitées où justement ces électrons internes peuvent se situer sur toutes les orbitales virtuelles de symétries correspondant à leur orbitale initiale, mais le nombre de toutes les configurations possibles dans une base étendue est de ce fait extrêmement élevé, et nous nous bornerons simplement aux configurations diexcitées comme dans le cas de H_2.

III.4.4.2. Dissociation de $Al_2(^1\Sigma_g^+)$ (état (4))

Comme nous venons de le dire, nous ne prenons en compte que la configuration $5\sigma_g^2$ qui correspond au déterminant :

$$|5\sigma_g^2| = \frac{1}{2}|(3p\sigma_A - 3p\sigma_B)(\overline{3p\sigma_A} - \overline{3p\sigma_B})| = \frac{1}{2}|(3p_A^o - 3p_B^o)(\overline{3p_A^o} - \overline{3p_B^o})| \quad \text{(III.13)}$$

en utilisant la notation habituelle en Physique atomique : $p^o \leftrightarrow p\sigma$ (de même nous verrons plus loin : p^+ ou $p^- \leftrightarrow p\pi$). Le développement, effectué en tenant compte des propriétés des déterminants, donne :

$$|5\sigma_g^2| = \frac{1}{2}\left[|3p_A^o\overline{3p_A^o}| + |3p_B^o\overline{3p_B^o}| - |3p_A^o\overline{3p_B^o}| - |3p_B^o\overline{3p_A^o}|\right] \quad \text{(III.14)}$$

Les deux premiers termes correspondent à une "configuration ionique" où les 2 électrons sont réunis soit sur l'atome A, soit sur l'atome B (comme dans le cas de H_2 § II.5.3.4.). On a donc la situation :

$$Al_A^- + Al_B^+ \quad \text{ou} \quad Al_A^+ + Al_B^-$$

où Al^- se trouve en fait dans un mélange d'états singulets ^1S et ^1D (cf. Slater[49]) car la fonction d'onde $5\sigma_g^2$ n'est pas fonction propre de L^2 ou L_z. Les deux derniers termes, au contraire, représentent une "configuration covalente" Al+Al où l'atome Al est dans son état fondamental ^2P.

Nous retrouvons ici le même problème que pour H_2 et nous avons vu (§ II,5.3.4.) comment arriver à une dissociation correcte en faisant intervenir la configuration diexcitée $5\sigma_u^2$:

$$|5\sigma_u^2| = \frac{1}{2}\left[|(3p_A^o + 3p_B^o)(\overline{3p_A^o} + \overline{3p_B^o})|\right] \quad \text{(III.15)}$$

qui donne les mêmes produits de dissociation que (III.13), de sorte qu'en prenant :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|5\sigma_g^2| - |5\sigma_u^2|) \quad \text{(III.16)}$$

on obtient à l'infini la configuration covalente seule :

$$Al_A(^2P) + Al_B(^2P) .$$

Or, si l'on se reporte aux résultats fournis par le programme d'interaction de configurations, on voit que la diagonalisation de l'hamiltonien électronique dans la base de toutes les configurations données tableau T.III.11 donne bien la combinaison (III.16) pour l'état de plus basse énergie.

Par ailleurs, l'application des règles de Wigner-Witmer[48] montre que l'état $^1\Sigma_g^+$ de la molécule Al_2 peut effectivement être corrélé avec 2 atomes Al dans leur état fondamental ^2P.

En conclusion, la dissociation de $Al_2(^1\Sigma_g^+)$ s'écrit donc :

$$Al_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow Al(^2P, 3s_A^2\ 3p_A^1) + Al(^2P, 3s_B^2\ 3p_B^1)$$

III.4.4.3. Dissociation de $Al_2(^3\Sigma_g^-)$

La configuration initiale est $2\pi_u^2$ avec la fonction d'onde : $|...2\pi_u^+\ 2\pi_u^-|$. D'après le § III.4.4.1., on a la décomposition suivante sur les O.A. :

$$|2\pi_u^2| = |2\pi_u^+\ 2\pi_u^-| = \frac{1}{2}|(3p_A^+ + 3p_B^+)(3p_A^- + 3p_B^-)|$$

(avec les notations atomiques $3p^+$ ou $3p^-$ pour $3p\pi$). On peut montrer, comme dans le cas précédent, que la dissociation correcte sera obtenue en combinant la configuration initiale avec la configuration diexcitée.:

$$|2\pi_g^2| = |2\pi_g^+\ 2\pi_g^-| = \frac{1}{2}|(3p_A^+ - 3p_B^+)(3p_A^- - 3p_B^-)|$$

de manière à éliminer les termes correspondant à des configurations ioniques.

Le calcul d'interaction de configurations en R = 30 ua, nous donne effectivement pour l'état de plus basse énergie, la combinaison attendue :

(III.17) $$0{,}715|2\pi_u^2| - 0{,}696|2\pi_g^2| \simeq \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\pi_u^2| - |2\pi_g^2|)$$

qui conduit après développement des déterminants à $|3p_A^+ 3p_B^-| + |3p_B^+ 3p_A^-|$, termes qui représentent uniquement des configurations covalentes, c'est-à-dire que le calcul des éléments de matrice de l'hamiltonien des électrons entre ces deux fonctions d'onde fournit la dissociation :

(III.18) $$Al_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow Al(^2P, 3s_A^2\ 3p_A^1) + Al(^2P, 3s_B^2\ 3p_B^1)$$

Les deux états étudiés (3) et (4) de Al_2 se dissocient donc bien, conformément aux règles de Wigner-Witmer[48], en deux atomes d'aluminium dans leur état fondamental.

III.4.4.4. Dissociation de $Al_2^-(^4\Sigma_g^-)$

La configuration initiale sur laquelle le calcul SCF a été effectué est $|2\pi_u^2 5\sigma_g|$ de fonction d'onde :

(III.19) $$|2\pi_u^+ 2\pi_u^- 5\sigma_g| = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left[|(3p_A^+ + 3p_B^+)(3p_A^- + 3p_B^-)(3p_A^\circ - 3p_B^\circ)|\right]$$

L'interaction la plus importante doit avoir lieu avec la configuration diexcitée[45], mais dans le cas présent, il est facile de voir que la présence des 3 électrons peut donner naissance à *deux* configurations diexcitées, d'une part $2\pi_g^2 5\sigma_g$, et d'autre part $2\pi_u 2\pi_g 5\sigma_u$. Le calcul d'interaction de configurations donne effectivement pour fonction d'onde décrivant l'état de plus basse énergie dans la base des configurations récapitulées tableau T.III.11, une combinaison linéaire de ces trois configurations, soit :

(III.20) $$-0{,}861|2\pi_u^2 5\sigma_g| + 0{,}400|2\pi_g^2 5\sigma_g| + 0{,}312|2\pi_u 2\pi_g 5\sigma_u|$$

$$\simeq -\frac{2}{\sqrt{6}}(a) + \frac{1}{\sqrt{6}}(b) + \frac{1}{\sqrt{12}}(c)\ .$$

La dernière composante, (c), comprend en fait deux déterminants :

$$(c) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|5\sigma_u 2\pi_u^+ 2\pi_g^-| - |5\sigma_u 2\pi_u^- 2\pi_g^+|)$$

et donne après développement, l'expression suivante :

$$(c) = (c')\sqrt{2} = \sqrt{2}\Big[|P_A^\circ P_A^+ P_A^-| + |P_B^\circ P_A^+ P_A^-| - |P_A^\circ P_B^+ P_B^-| - |P_B^\circ P_B^+ P_B^-|\Big] .$$

Finalement la combinaison linéaire (III,20) qui diagonalise H s'écrit :

$$\frac{1}{\sqrt{6}}\Big[-2(a) + (b) + (c')\Big]$$

expression de laquelle les termes ioniques du type $|P_A^\circ P_A^+ P_A^-|$ s'éliminent. Après développement complet et simplifications, on arrive à la dissociation :

III.21) $$Al_2^-(^4\Sigma_g^-) \longrightarrow \begin{cases} Al^-(^3P, 3s_A^2\ 3p_A^2) + Al(^2P, 3s_B^2\ 3p_B^1) \\ Al(^2P, 3s_A^2\ 3p_A^1) + Al^-(^3P, 3s_B^2\ 3p_B^2) \end{cases}$$

prévisible d'après les règles de Wigner-Witmer, soit le mélange de l'atome neutre et de l'ion négatif dans leur état fondamental.

III.4.4.5. Dissociation de $Al_2^+(^2\Sigma_g^+)$

La configuration ...$5\sigma_g$ ne peut se mélanger avec une configuration de type ...$5\sigma_u$, de symétrie différente. Par conséquent, elle doit donner à elle seule une dissociation correcte, et c'est bien ce que l'on constate par le calcul machine, où on la trouve seule à l'infini (en fait en R = 30 ua) avec le poids -1.

Le calcul de l'élément de matrice de l'hamiltonien électronique sur la configuration :

$$|5\sigma_g| = \frac{1}{\sqrt{2}}|3p_A^\circ - 3p_B^\circ|$$

conduit à la dissociation :

(III.22) $$Al_2^+(^2\Sigma_g^+) \rightarrow Al(^2P,\ 3s^2\ 3p^1) + Al^+(^1S,\ 3s^2\ 3p^0)$$

Donc l'ion Al_2^+ se dissocie bien en un atome neutre et un ion positif, tous deux dans leur état fondamental.

III.4.4.6. Dissociation de $Al_2^+(^2\Pi_u)$

De la même manière que dans le cas précédent, la configuration de base $2\pi_u$ ne peut se mélanger avec une configuration de type $2\pi_g$ d'une autre symétrie et doit donner une dissociation correcte. Cela est effectivement confirmé par le calcul qui lui octroie à l'infini le poids -1. Finalement, on obtient la dissociation :

(III.23) $$Al_2(^2\Pi_u) \rightarrow Al(^2P,\ 3s^2\ 3p^1) + Al^+(^1S,\ 3s^2\ 3p^0)\ .$$

Remarquons que là encore, le résultat est conforme à ce que l'on peut attendre de l'application des règles de Wigner-Witmer puisque la combinaison des états atomiques ^2P et ^1S conduit effectivement à des états moléculaires de types $^2\Sigma$ et $^2\Pi$.

III.4.4.7. Conclusion de l'étude à l'infini

Dans le tableau T.III.13, nous donnons les énergies à l'infini de (Al+Al), ($Al+Al^-$) et ($Al+Al^+$) obtenues à partir du calcul atomique de Al, Al^+ et Al^- dans leur état fondamental, afin de comparer leurs valeurs aux limites des courbes d'énergie potentielle des états étudiés de Al_2, Al_2^- et Al_2^+. Nous avons d'ailleurs porté ces valeurs sur la figure III-16 (limites a^+, a° et a^-).

Nous en déduisons que, pour R ∞, la limite de la courbe (5) relative à Al_2^- devrait être légèrement au-dessous de celles des courbes (3) et (4) relatives aux 2 états de Al_2. Or nos résultats donnent au contraire une valeur $E(Al_2^-)$ supérieure à $E(Al_2)$ de 0,01 ua soit environ 0,3 eV (en effet, dès que R dépasse 12 ua, la courbe (5) coupe celles de Al_2). En outre les limites (3) et (4)

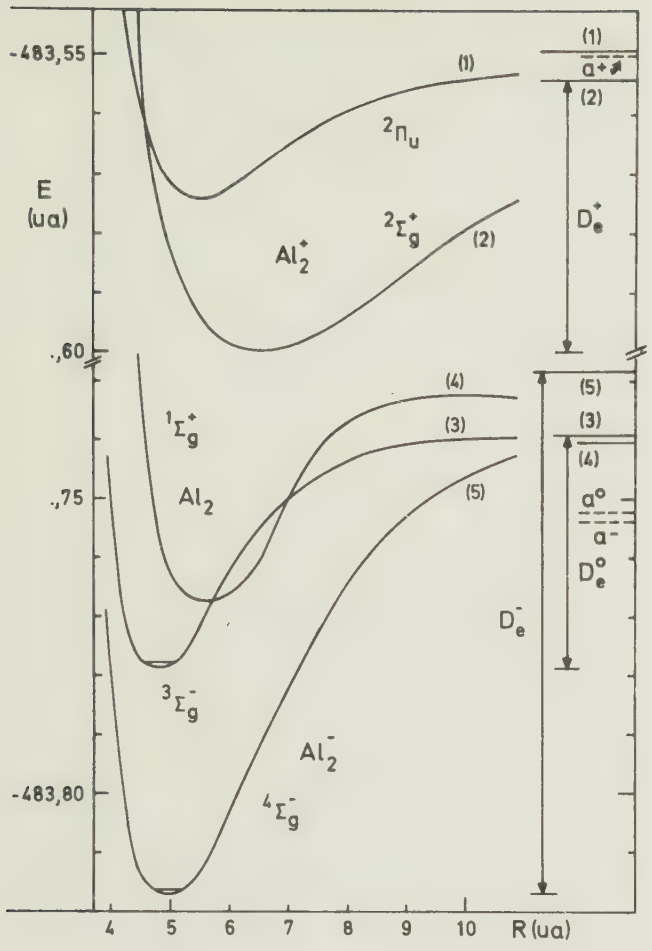


Figure III-16 :

Energies des divers états de Al_2, Al_2^- et Al_2^+ après interaction de configurations en fonction de R. Les limites de courbes indiquées à droite de la figure sont les valeurs de E pour R=30 ua. a^+, a° et a^- : limites $(Al+Al^+)$, (Al+Al) et $(Al+Al^-)$ d'après les énergies atomiques (T.III.13). Le premier niveau vibrationnel de $Al_2(^3\Sigma_g^-)$ et de $Al_2^-(^4\Sigma_g^-)$ est porté sur les courbes correspondantes (4) et (5). Pour Al_2^+, ce niveau, pratiquement confondu avec le fond du puits n'a pas été représenté courbe (2).

Etats atomiques	E (u.a.)
$Al(^2P)+Al(^2P)$	483,7535502
$Al(^2P)+Al^-(^3P)$	483,7539983
$Al(^2P)+Al^+(^1S)$	483,5503067
$Al^+(^1S)+Al^-(^3P)$	483,5517548
$Al(^2P)$	241,8762751
$Al^-(^3P)$	241,8777232
$Al^+(^1S)$	241,6740316

Tableau T.III.13 :

Energies des produits de dissociation de Al_2, Al_2^+ et Al_2^- .

Les 3 premières quantités du tableau correspondent aux limites a°, a^- et a^+ de la figure III-16.

		R_e (ua)	De	ω_e (cm^{-1})	AE_2 (eV)
calc.	$Al_2^- {}^4\Sigma_g^-$	5,0	$8,87.10^{-2}$ ua = 2,42eV	265	
	$Al_2 {}^3\Sigma_g^-$	4,85	$4,0.10^{-2}$ ua = 1,09eV	344	1,05
	$Al_2^+ {}^2\Sigma_g^+$	6,50	$4,57.10^{-2}$ ua = 1,24eV	129	
Al_2 (mesures)(a)			2,0 ± 0,4 eV ($^3\Sigma_g^-$) 1,6 ± 0,3eV 1,5 ± 0,2eV 1,2 ± 0,4 eV	350	

Tableau T.III.14 :

Résultats des calculs ab-initio sur Al_2, Al_2^+ et Al_2^- (on ne donne pour chaque agrégat que l'état le plus stable).

Comparaison aux valeurs expérimentales connues pour Al_2 (état $^3\Sigma_g^-$).

(a) : références 38 et 52.

sont elles-mêmes à environ 0,3 eV au-dessus de la limite "théorique" a^{o} (Al+Al). Nous voyons donc que notre calcul, bien qu'il donne après interaction de configurations, les produits de dissociation corrects (compte tenu des restrictions énoncées au § III. 4.4.1. pour la décomposition des O.M.), présente une certaine imprécision. Celle-ci est toutefois moins marquée pour les 2 états de Al_2^+ puisque les limites (1) et (2) à 30 bohrs sont très voisines de ($Al+Al^+$) (limite a^+ figure III-16), ce qui montre bien la difficulté qu'il y a à décrire un ion diatomique négatif dans un calcul Hartree-Fock.

L'imprécision de nos résultats est principalement imputable au nombre très restreint de configurations que nous avons prises en compte dans le programme d'interaction de configurations. En ajoutant, par exemple quelques configurations excitées supplémentaires au calcul de $Al_2(^1\Sigma_g^+)$, nous obtenons effectivement une légère amélioration de l'énergie (en R = 30 ua). Pour corriger nettement la fonction d'onde, il faudrait inclure beaucoup de configurations supplémentaires construites à l'aide de toutes les orbitales virtuelles. Comme la base III est grande, il faudrait inclure même des fonctions qui peuvent correspondre à des énergies très élevées. On sait qu'à la limite, avec une fonction d'interaction comportant un nombre infini de configurations, on atteindrait la fonction d'onde exacte[45].

Rappelons cependant que notre but en entreprenant ce calcul n'était pas de faire l'étude la plus complète possible de Al_2 et de ses ions, mais seulement d'obtenir des indications correctes sur leurs stabilités relatives et en fin de compte, les résultats du calcul dans la base III, avec l'interaction des principales configurations que nous avons mentionnées, semblent satisfaisants à ce point de vue.

III.4.5. Comparaison à l'expérience - Conclusion

Dans le tableau T.III.14, nous indiquons les valeurs obtenues pour les états les plus stables des trois agrégats, de la

distance d'équilibre R_e, de D_e^-, D_e^o et D_e^+, profondeur des puits de potentiel de chaque état, et de la fréquence de vibration ω_e déterminée en assimilant les courbes E(R) au voisinage de R_e à une courbe de Morse[50].

Pour $R = R_e$, l'énergie $E(Al_2^-) = E_e(Al_2^-)$ se situe à une valeur très inférieure à l'énergie de Al_2 pour la distance d'équilibre correspondante, $E_e(Al_2)$, et comme on a

$$D_e^- > \begin{cases} D_e^o \\ D_e^+ \end{cases} \qquad \text{(III.24)}$$

on peut en déduire que $Al_2^-(^4\Sigma_g^-)$ est beaucoup plus stable que Al_2 et Al_2^+ (même compte tenu de l'imprécision du calcul signalée au paragraphe précédent).

On peut remarquer en outre que D_e^o qui est pratiquement égal à l'énergie de dissociation de Al_2, différence entre l'énergie du premier niveau vibrationnel et celle du continuum[51] (le premier niveau vibrationnel se situe en effet à une énergie très voisine du fonds du puits), est du même ordre de grandeur que l'énergie de Al_2 déterminée expérimentalement, soit 1,60 eV[52] pour la valeur la plus communément admise. Le calcul donne d'ailleurs une valeur (1,09 eV) un peu plus faible que l'ensemble des valeurs expérimentales (de 1,2 eV à 2 eV, tableau T.III.14[52]), ce qui est bien en accord avec ce que l'on peut attendre d'un calcul Hartree-Fock. Les mesures indiquent également que c'est l'état $^3\Sigma_g^-$ à couche ouverte qui est l'état fondamental de Al_2[52]. De plus, la valeur de ω_e calculée pour Al_2 est très voisine de la valeur expérimentale (tableau T.III. 14).

Toutefois les résultats théoriques précédents ne peuvent en toute rigueur être reliés directement aux données de l'E.I.S. ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer en I.3.. Nous devons alors, en vertu de la règle (I') du chapitre I examiner si les intensités relatives corrigées :

$$I_{rc}(Al_2^+) = f_{Al}(2).\frac{I(Al_2^+)}{I(Al^+)} \text{ et } I_{rc}(Al_2^-) = f_{Al}(2).\frac{I(Al_2^-)}{I(Al^-)}$$

se classent dans le même ordre que les énergies de dissociation par atome. Dans le cas présent, le facteur $f_{Al}(2)$ s'élimine de la comparaison, et les énergies de dissociation par atome se classent de la même manière que les énergies de liaison des amas diatomiques. On voit alors que l'on a bien :

$$\frac{I(Al_2^+)}{I(Al^+)} < \frac{I(Al_2^-)}{I(Al^-)} \Longleftrightarrow D(Al_2^+) < D(Al_2^-) \qquad \text{III.25)}$$

On peut faire une autre remarque plus qualitative. La règle de correspondance (I') ne dit rien de la valeur absolue des rapports d'intensités. Cependant, il semble que pour des valeurs D(n) supérieures à une énergie D_{lim} variable selon les éléments, mais que l'on peut approximativement situer vers 2 eV, on puisse s'attendre à trouver un rapport $I_{rc}(X_n)$ supérieur à l'unité. Ce comportement, plutôt rare, apparaît néanmoins ici comme on peut le vérifier sur la figure III-4, où $I(Al_2^-)/I(Al^-) > 1$. Nous verrons au chapitre suivant qu'il existe aussi pour l'ion C_2^- dont l'énergie de liaison est supérieure à 3 eV[53].

Enfin, nous pouvons constater que l'affinité électronique de Al_2 (1,05 eV tableau T.III.14) est notablement plus élevée que celle de Al (0,04 eV d'après le tableau T.III.13) ce qui traduit bien le fait expérimental et constitue une nouvelle vérification de la règle (I').

III.5. CONCLUSION DU CHAPITRE III

Dans ce chapitre nous avons mis à profit les connaissances sur les ions moléculaires acquises au chapitre II pour étudier les éléments des groupes II et III et certains métaux de transition.

Expérimentalement, les éléments ayant 2 électrons s externes se caractérisent par une décroissance de $I(X_n^+)$ en fonction de n alors que l'aluminium présente une tendance à certaines oscil-

lations rappelant les alternances des éléments du groupe I. Les expériences faites sur des alliages donnent des ions polyatomiques hétéronucléaires et reviennent en fait à remplacer atome par atome les constituants dans un tel agrégat ; elles permettent alors d'analyser le comportement particulier d'un élément donné atome par atome également. C'est ainsi que nous avons pu comparer le béryllium, élément "neutre" vis à vis des alternances du cuivre, et l'aluminium, élément causant des renversements successifs de ces alternances dans les passages $Cu_n^+ \rightarrow AlCu_n^+ \rightarrow Al_2Cu_n^+ \rightarrow Al_3Cu_n^+$.

Ces divers résultats expérimentaux, tous en accord avec la règle théorique (II) du chapitre I, ont été interprétés de manière relativement satisfaisante par un modèle très approché construit à partir de la méthode de Hückel. En effet, seuls les ions Al_p^+ entrent difficilement dans ce cadre. L'introduction de l'hybridation sp dans l'approximation de Hückel a permis en outre une étude des chaînes Be_n tenant compte d'un certain caractère métallique.

Par ailleurs, nous avons fait appel aux méthodes semi-empiriques de type CNDO pour étudier de manière plus détaillée l'hybridation s-p des chaînes de Béryllium. Cette dernière est en effet beaucoup plus importante que dans le cas du lithium, déjà traité en partie sous cet angle au chapitre II, et nous avons ainsi pu analyser la structure électronique des chaînes Be_n dans de meilleures conditions qu'avec un calcul de Hückel simple, et retrouver un certain parallélisme avec les résultats d'autres auteurs pour des amas d'éléments voisins.

Enfin, nous avons fait un calcul ab-initio sur quelques états de Al_2^-, Al_2 et Al_2^+, d'une part pour élucider un fait expérimental intéressant, le pic d'émission de l'ion Al_2^-, qui est bien dû, comme on le prévoyait, à une stabilité particulière de cet ion, d'autre part pour essayer d'analyser le comportement des groupements d'aluminium. De ce dernier point de vue, notre calcul nous a montré qu'il n'est pas étonnant que la méthode de Hückel semble impuissante à rendre les propriétés des ions Al_p^+, car déjà pour les amas diatomiques, la question est extrêmement complexe et nous avons dû employer une base étendue de 50 orbitales atomiques pour les étudier, alors que, rappelons-le, une base

minimale complétée de quelques orbitales supplémentaires (32 orbitales en tout pour les 2 atomes) avait suffi à décrire Cu_2.

En conclusion, mis à part le cas spécial des ions Al_p^+, les résultats de ce chapitre sont, comme ceux du chapitre précédent, en bon accord avec les règles de correspondance et d'interprétation du chapitre I.

o o
o

CHAPITRE IV

ELEMENTS DU GROUPE IV-B

IV.1. INTRODUCTION ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV.1.1. Généralités

Le présent chapitre a pour objet l'étude des particules polyatomiques émises sous bombardement ionique par les éléments du groupe IV-B (C, Si, Ge) et qui présentent en général des alternances dans leurs intensités d'émission suivant leur nombre d'atomes.

Après la description de nos résultats expérimentaux que nous comparerons à ceux fournis par d'autres techniques, nous présentons une interprétation de l'émission secondaire des ions X_n^+ et X_n^- à partir d'une version de la méthode de Hückel (déjà présentée partiellement au chapitre III) modifiée dans le but de tenir compte des phénomènes d'hybridation des orbitales atomiques, très importants pour les éléments IV-B. Nous avons vu en effet aux chapitres II et surtout III que l'importance prise par ces phénomènes, responsables en particulier du caractère métallique des éléments II-A, tend à rendre caduque de ce point de vue la théorie de Hückel simple, et qu'il est indispensable de l'améliorer pour traiter les éléments IV-B en y introduisant la possibilité d'une hybridation des orbitales s et p. Nous rechercherons dans ces conditions, le type d'hybridation et corrélativement la forme d'agrégat qui correspondent à la plus grande stabilité pour chacun des trois éléments C, Si, Ge, et pour chaque valeur de n ($n \leq 8$) afin de vérifier si, comme dans les chapitres II et III, les alternances avec n des intensités d'émission de ces amas sont bien reliées à des alternances dans leur propriétés physiques

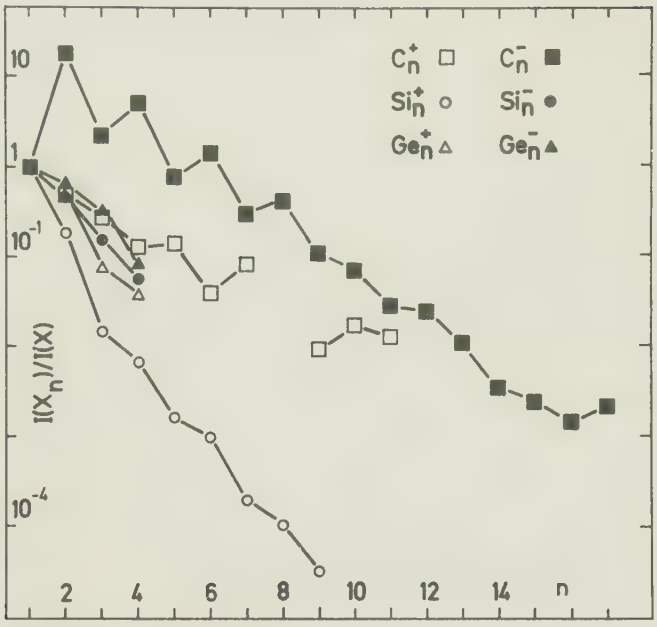


Figure IV-1 :

Intensités relatives en fonction de n des ions polyatomiques positifs et négatifs obtenus par E.I.S. d'échantillons de graphite, silicium, germanium (ions primaires Ar^+ 6,5keV).

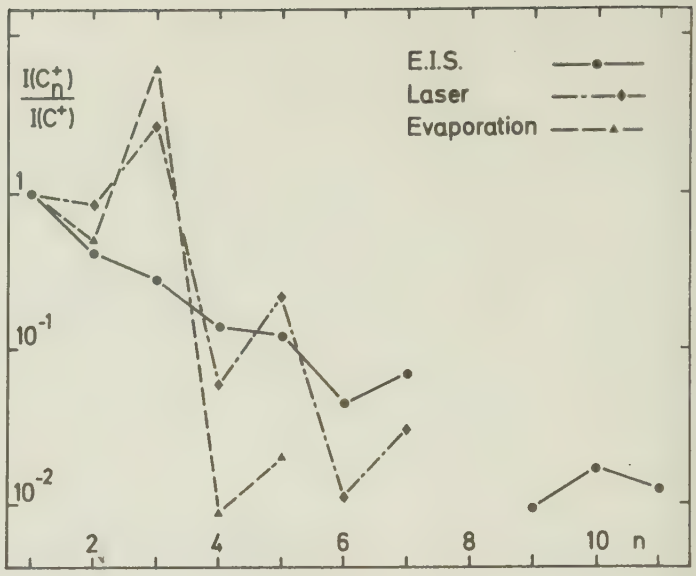


Figure IV-2 :

Ions C_n^+ obtenus par diverses techniques expérimentales : E.I.S., bombardement par un faisceau laser (réf. 7) et évaporation (réf. 4).

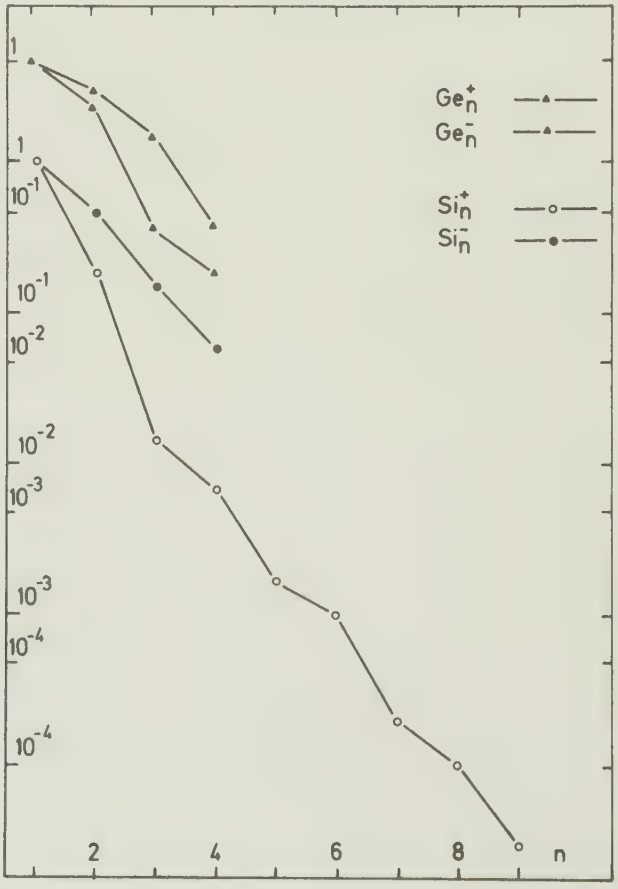


Figure IV-3 : Ions moléculaires positifs et négatifs de Si et Ge en E.I.S. (Ar^+ 6,5 keV) en fonction du nombre d'atomes n.
Pour plus de clarté, l'échelle relative au silicium a été décalée vers le bas.

énergies de dissociation des X_n^+, affinités électroniques des X_n, en accord avec la règle (I').

Nous traiterons également par cette méthode les ions hétéronucléaires C_nH^+ et C_nH^-. Enfin, dans la dernière partie, nous comparerons les résultats de la méthode de Hückel à ceux fournis par l'approximation CNDO.

IV.1.2. Résultats expérimentaux

Nous allons maintenant détailler nos résultats sur l'E.I.S. des éléments IV-B et les comparer aux données d'autres expériences.

IV.1.2.1. Ions homonucléaires

La figure IV-1 montre le comportement des intensités relatives des ions polyatomiques de carbone (échantillon de graphite, longuement dégazé sous vide), silicium (monocristal 110) et de germanium. Nous pouvons aussi mentionner que l'émission ionique de l'étain ne nous a fourni aucun ion polyatomique, positif ou négatif.

Sur la figure IV-1, on constate que le carbone se distingue des deux autres éléments. En effet, il se caractérise par une émission extrêmement intense d'ions négatifs (fait exceptionnel en E.I.S.) avec des alternances très prononcées dues à un renforcement des ions de rang pair. En particulier, l'ion C_2^- est environ 20 fois plus intense que C^-. Les ions positifs présentent aussi des alternances avec la parité du nombre d'atomes, mais ce sont alors les ions de rang impair qui sont les plus intenses (figure IV-2).

Ces mesures sont confirmées par celles de Honig (émission ionique du graphite)[1] et celles de Satkiewicz, ce dernier auteur obtenant des résultats similaires par bombardement des diverses formes allotropiques du carbone (graphite, diamant ou carbone amorphe[2]).

Les multiples résultats fournis par l'évaporation[3,4,5,6], le bombardement par un faisceau laser[7] (figure IV-2) ou la spectrométrie de masses des sources à étincelles[8,9] signalent

aussi l'existence de ces alternances dans les abondances relatives des ions C_n^+, et malgré les différences existant sur les divers mécanismes d'émission mis en jeu par ces techniques, il est certain que l'argument selon lequel à une forte énergie de cohésion correspond une forte abondance est, comme en émission ionique secondaire (cf. § I.3.), également valable.

Les deux autres éléments, silicium et germanium (figure IV-3), montrent pour les ions positifs, un comportement légèrement oscillant avec renforcement des ions pairs. Par contre, les intensités des ions négatifs décroissent régulièrement quand le nombre d'atomes augmente ($n \leq 4$).

Nos résultats sont tout à fait en accord, pour les ions Si_n^+, avec ceux de Poschenrieder en émission ionique sous bombardement par des ions Xe^+ de 12 keV[10], de Bourguillot et coll.[11] et Chupakhin et coll.[12] en spectrométrie de sources à étincelles, ainsi que ceux de Honig en évaporation[13] (figure IV-4). L'évaporation du germanium (Honig[14]) conduit également à une émission renforcée des ions Ge_n^+ de rang pair (figure IV-5).

Tous ces résultats peuvent finalement être récapitulés ainsi :

ions C_n^+ : renforcement des impairs

ions C_n^- : " " pairs

ions Si_n^+, Ge_n^+ : " " pairs

ions Si_n^-, Ge_n^- : pas d'alternances.

IV.1.2.2. Ions hétéronucléaires

Les ions C_nH^- et C_nH^+ émis par le graphite dans les mêmes conditions de bombardement que précédemment, présentent respectivement les mêmes alternances (figures IV-6 et 7) que les ions C_n^- et C_n^+. Le comportement des ions C_nH^- a déjà été signalé par Zandberg et coll. (ionisation de surface[15]).

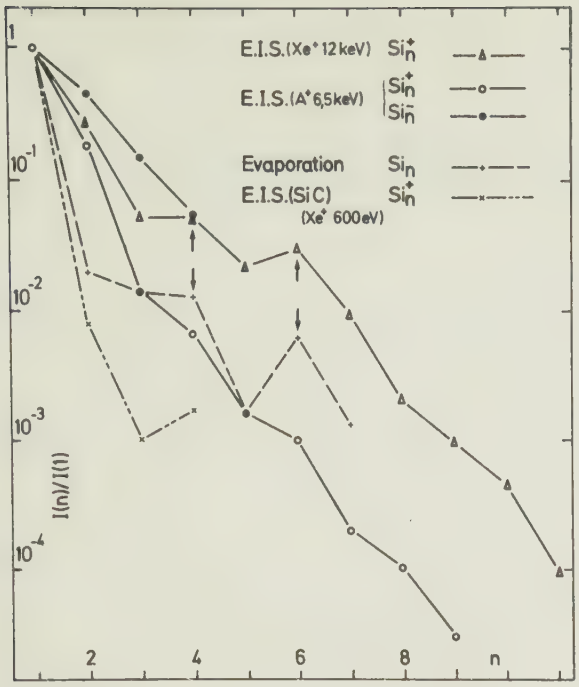


Figure IV-4 :

Comparaison des intensités $I(Si_n^+)$ obtenues dans diverses expériences:

- E.I.S. : ions Ar^+ 6,5 keV
  ions Xe^+ 12 keV (réf.10)
  ions Xe^+ 600 eV sur une cible de SiC (réf. 1)
- Evaporation (réf. 13)

Les flèches soulignent la présence de maxima en n = 4 et 6.

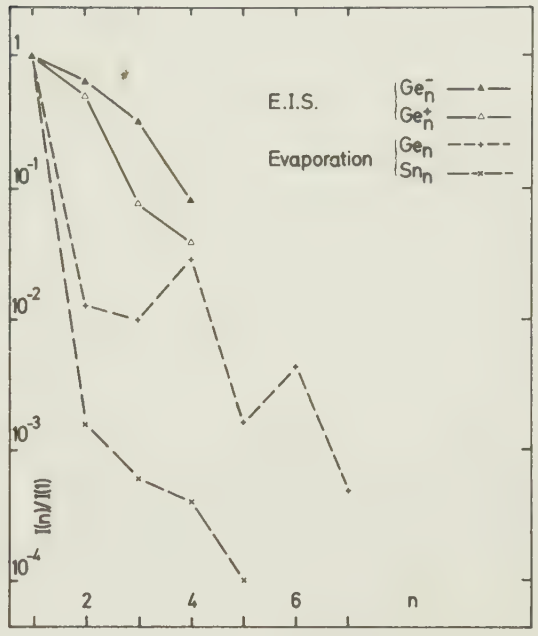


Figure IV-5 :

Ions Ge_n^+ : comparaison de l'E.I.S. et de l'évaporation (réf. 14).

La courbe d'évaporation de l'étain a également été portée (point anguleux en Sn_4^+).

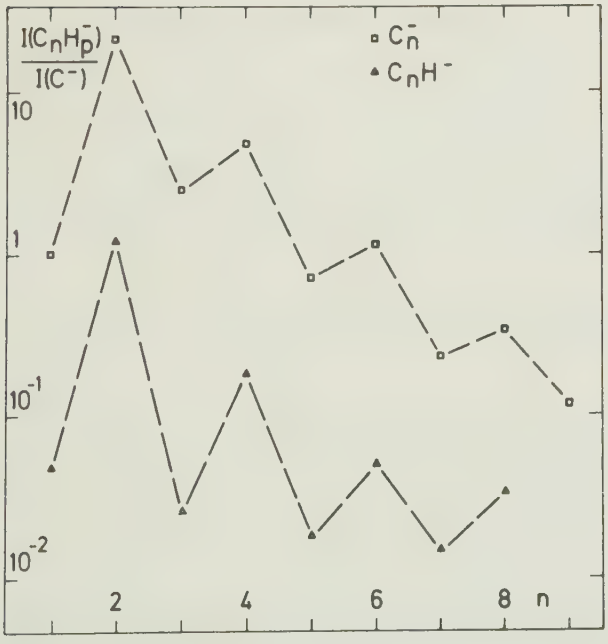


Figure IV-6 :

Intensités rapportées à $I(C^-)$ des ions secondaires C_n^- et C_nH^- émis par le graphite sous bombardement par des ions Ar^+ de 6,5 keV.

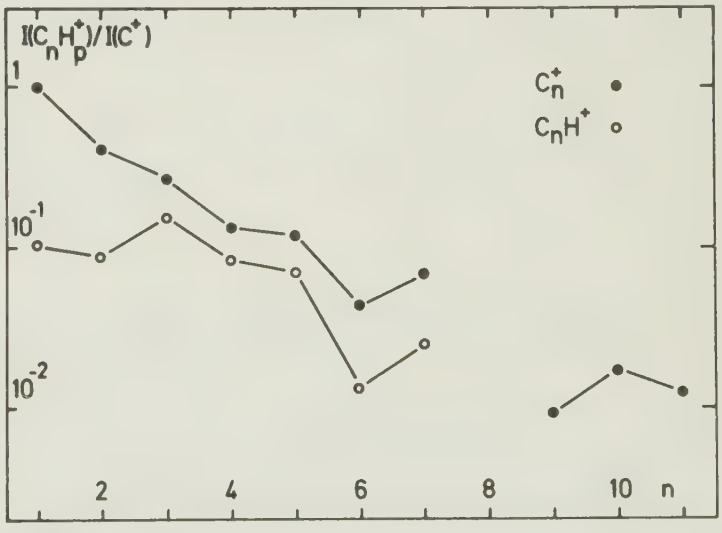


Figure IV-7 :

Intensités rapportées à $I(C^+)$ des ions moléculaires secondaires C_n^+ et C_nH^+ émis par le graphite (E.I.S. par Ar^+ 6,5 keV). $I(C_8^+)$ n'a pu être déterminée par suite d'une interférence avec un ion étranger.

IV.2. MODELE DE HÜCKEL MODIFIE[16]

IV.2.1. Généralités

IV.2.1.1. Nécessité d'introduire l'hybridation

Nous avons vu dans les chapitres précédents que l'hybridation des O.A. s et p, relativement faible pour les éléments du groupe I, devient fondamentale pour expliquer le caractère métallique des éléments du groupe II.

Pour le traitement des éléments IV-B dans le cadre de l'approximation de Hückel, il devient indispensable de tenir compte de l'hybridation car ces éléments ont la particularité de former facilement des orbitales hybridées du fait de la proximité relative des énergies atomiques E_s et E_p des niveaux s et p. Ceci apparaît de manière évidente dans la structure cristalline. En effet, en règle générale, le carbone existe sous deux variétés allotropiques: le graphite (hybridation "trigonale" sp^2 avec, par atome, trois orbitales hybrides coplanaires à 120°), et le diamant (hybridation sp^3 "tétraédrique"). Par contre le silicium et le germanium cristallisent tous deux dans le réseau cubique diamant. Signalons aussi que pour les molécules C_3 et C_4, des calculs ab-initio[17,18] donnent pour leur configuration la plus stable une forme linéaire (hybridation "diagonale" sp). Pour C_3, ceci est d'ailleurs confirmé par les résultats expérimentaux[19].

IV.2.1.2. Remarque sur les limitations de la méthode de Hückel

Comme nous l'avons déjà mentionné au § I.2.5., cette technique de calcul ne prend pas en compte l'énergie de répulsion entre noyaux D_c. Mais comme nous utilisons des orbitales hybridées qui n'ont plus la symétrie sphérique, nous ne pouvons supposer comme dans le cas des éléments I ou II que le terme D_c est compensé par l'interaction coulombienne entre les électrons. Il faut donc tenir compte, dans la mesure du possible du terme D_c.

Dans le cas du carbone, on peut cependant évaluer son ordre de grandeur à environ 3 eV par liaison*.

L'énergie de liaison totale d'un agrégat est $D = D_e + D_c$ avec, comme dans les chapitres précédents, $D_e = E_e - nE_{at}$ où E_{at} représente l'énergie électronique de l'atome isolé et E_e l'énergie électronique totale fonction des intégrales de transfert . Nous ne pourrons donc utiliser la méthode de Hückel que de manière comparative en partant des critères suivants :

i- tout d'abord pour déterminer la forme la plus stable d'un amas : entre deux géométries de même nombre d'atomes n et de même nombre de liaison ℓ_n, on ne conservera que celle qui a la plus grande énergie $D_e(n)$. Par contre, lorsque seul n est le même, on ne choisira celle de plus grand nombre ℓ_n que si son énergie D_e est nettement plus élevée (d'environ 3 eV par liaison en plus). Grâce à ces règles, nous pourrons donc en principe trouver les formes les plus stables pour les diverses valeurs de n.

ii- ensuite dans la comparaison entre amas de n et n-1 atomes : à l'énergie de répulsion D_c près, le gain d'énergie dans une liaison est $\Delta_{en} = D_e(n) - D_e(n-1)$, quantité toujours de l'ordre de 15 eV pour le carbone (cf. § IV.2.3.3.), ce qui est une valeur beaucoup trop élevée. Nous retrouvons encore le défaut important de ces méthodes approchées, défaut que nous avons déjà remarqué de la même manière au chapitre II dans l'application de la méthode

---

*On a :

$$\beta_{2s} = \int \phi^*_{2s,i} V_{eff} \phi_{2s,i+1} d\tau .$$

Supposons que l'on puisse écrire V_{eff} sous la forme :

$V_{eff} \sim \frac{Z_{eff}}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}$ et évaluons Z_{eff} à partir de $\beta_{2s} \sim 5$ eV pour le carbone. On obtient ainsi (en unités atomiques) :

$$Z_{eff} = \beta_{2s} \cdot \left[0{,}58\zeta < \phi_{2s,i} | \phi_{2s,i+1} >\right]^{-1}$$

où ζ est l'exposant de l'orbitale de Slater ϕ_{2s}. Ce calcul donne, pour une distance R = 2,29 ua et ζ = 1,28 ua, $Z_{eff} \sim 0{,}53$, donc une énergie de répulsion entre ces potentiels effectifs de l'ordre de 3,2 eV. Ce même ordre de grandeur peut être utilisé pour les deux autres éléments, silicium et germanium.

CNDO aux agrégats de métaux alcalins : les énergies de liaison trouvées sont beaucoup trop élevées ; citons par exemple la valeur obtenue en CNDO pour C_2 qui est de 27,30 eV[20] au lieu de 6,16 eV, valeur obtenue par Verhaegen dans un calcul ab-initio[21], ou de 6,25 eV (valeur expérimentale[21]).

On ne pourra donc pas utiliser les énergies de liaison d'une manière absolue, mais seules seront significatives les variations relatives de ces énergies. La grandeur que l'on devrait étudier est $\Delta_n = D(n) - D(n-1)$, mais comme dans les passages de n-1 à n, l'accroissement de ℓ_n est dans la plupart des cas égal à l'unité (§ IV.2.2.5.), nous pouvons supposer (comme au § II.2.2.4.2.) que la différence $D_c(n) - D_c(n-1)$ est toujours la même et la comparaison des Δ_n se ramènera, comme dans les chapitres précédents, à celle des Δ_{en}.

Nous allons à présent déterminer les quantités $D_e(n)$ et Δ_{en} pour les éléments IV-B en commençant par exposer le principe du modèle de Hückel avec hybridation que nous avons déjà appliqué de manière simplifiée aux chaînes de béryllium au chapitre précédent (§ III.3.4.2.).

IV.2.2. Modèle de Hückel avec hybridation de type sp^ν

Cette technique de calcul a été élaborée par divers auteurs[22,23] pour l'hybridation sp^3. Nous l'utiliserons également pour les deux autres types d'hybridations, sp^2 et sp, en traitant les liaisons π à part par la méthode de Hückel "normale" du chapitre II. Cette séparation est en effet légitime puisque, dans l'approximation à un électron, l'hamiltonien du système peut se scinder en deux parties indépendantes H_σ et H_π.

IV.2.2.1. Hamiltonien des liaisons σ

Si l'on dénote par $|iJ\rangle$[23] l'orbitale atomique hybride sp^ν (ν = 1,2 ou 3 est l'indice d'hybridation) qui pointe à partir du site i le long de la liaison J, on peut écrire les fonctions d'onde

moléculaires σ sous la forme :

(IV.1) $$|\Psi> = \sum_{i,J} a_{iJ} |iJ> \quad .$$

Cela revient en quelque sorte à prendre comme fonctions de base des O.A. déjà déformées par les liaisons dans les agrégats et par suite mieux adaptées à leur géométrie. En prenant l'origine des énergies au zéro du vide, on écrira l'hamiltonien H_σ :

(IV.2) $$H_\sigma = E_m \sum_{i,J} |iJ><iJ| + \Delta_\sigma \sum_{\substack{i,J \\ J' \neq J}} |iJ><iJ'| + \beta_\sigma \sum_{\substack{i,i' \neq i \\ J}} |iJ><i'J|$$

où E_m est l'énergie moyenne

(IV.3) $$E_m = \frac{E_s + \nu E_p}{\nu + 1}$$

et où les sommations s'étendent aux liaisons J et J' localisées sur le même site i, la troisième somme incluant tous les sites i et i' liés entre eux. β_σ représente l'intégrale de transfert et Δ_σ l'intégrale de promotion ; on montre que l'on a avec une bonne approximation[23] :

(IV.4) $$\Delta_\sigma = \frac{E_s - E_p}{\nu + 1}$$

relation qui permet de déduire Δ_σ des énergies atomiques[24].

IV.2.2.2. Liaisons π

L'hamiltonien prend la forme :

(IV.5) $$H_\pi = E_p \sum_i |i><i| + \beta_\pi \sum_{i,i' \neq i} |i><i'|$$

où $|i>$ représente l'orbitale π centrée sur l'atome i, et β_π l'intégrale de transfert pour les niveaux π. Ces niveaux, non dégénérés en hybridation sp^2 le sont doublement en hybridation sp (cf. § III.3.4.2.).

Elément	$g^{(a)}$ (ev)	$E_s^{(b)}$ (eV)	$E_p^{(b)}$ (eV)	$E_p - E_s$ (eV)	$\lvert\beta_\sigma\rvert$ (ev)	$\lvert\Delta_\sigma\rvert$ (ev)		
						$\nu=3$	$\nu=2$	$\nu=1$
C	5,33	19,45	10,74	8,70	7,03	2,18	2,90	4,35
Si	1,14	14,96	7,75	7,20	4,17	1,80	2,40	3,60
Ge	0,67	15,64	7,48	8,16	4,42	2,04	2,72	4,08

Tableau T.IV.1 : Paramètres β_σ et Δ_σ utilisés dans la méthode de Hückel pour les 3 types d'hybridation dans les éléments IV-B : sp ($\nu = 1$), sp^2 ($\nu = 2$) et sp^3 ($\nu = 3$).

g : largeur de bande interdite du cristal infini.

(a) : référence 25

(b) : E_s et E_p = énergies atomiques des niveaux s et p données réf. 24.

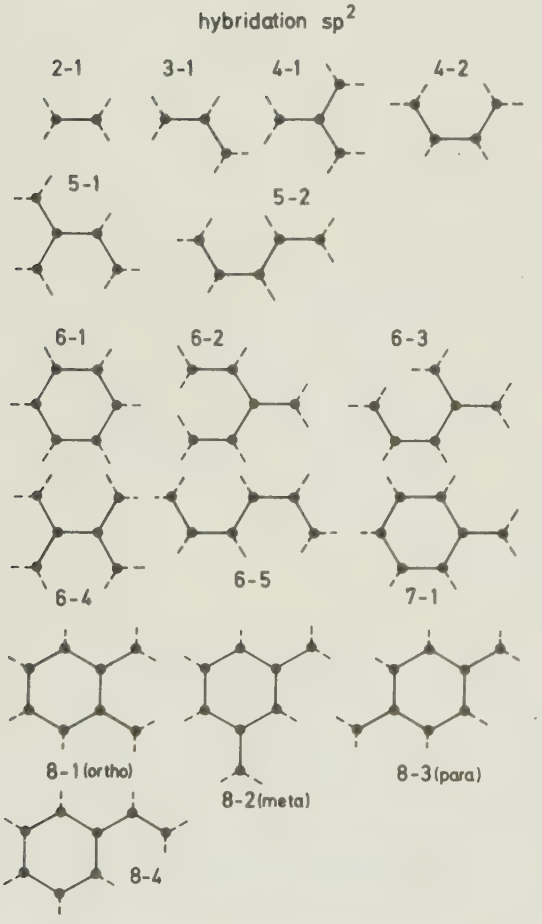


Figure IV-8 :

Formes des agrégats X_n étudiés ($n \leqq 8$) en hybridation sp^2. Le premier des 2 numéros de chaque forme indique le nombre d'atomes de l'amas considéré.

Pour $n \geqq 7$, seules les formes comportant un cycle ont été retenues.

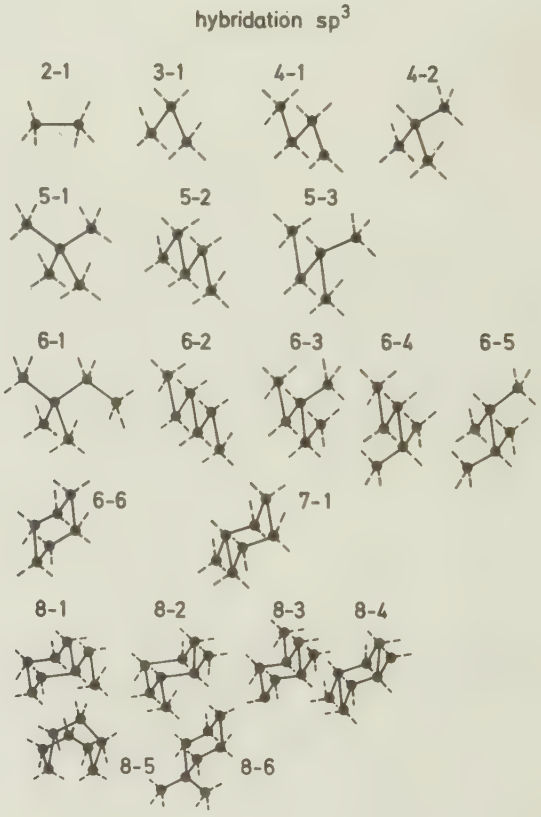


Figure IV-9 :

Formes des agrégats X_n étudiés ($n \leqq 8$) en hybridation sp^3. Pour $n \geqq 7$, seules les formes comportant un cycle (de 6 ou 8 chaînons) ont été retenues.

IV.2.2.3. Détermination des coefficients β

IV.2.2.3.1. *Coefficients β_σ*

Pour un cristal infini, on montre[23] que la largeur g de la bande interdite entre bandes de valence et de conduction est reliée à β_σ et Δ_σ par :

$$g = |-2\beta_\sigma + (\nu + 1)\Delta_\sigma| \qquad \text{IV.6)}$$

Connaissant les valeurs expérimentales de g dans les trois cas étudiés[25] et la valeur de Δ_σ donnée par (IV.4), on peut en déduire β_σ pour chaque mode d'hybridation (tableau T.IV.1). Nous admettons ainsi que l'on peut utiliser ces valeurs pour les molécules de taille finie que nous considérons. Remarquons d'autre part que, dans tous les cas, l'inégalité (III.6b) est vérifiée (éléments covalents) avec $\Delta_\sigma/\beta_\sigma < 1$.

IV.2.2.3.2. *Détermination de β_π*

IV.2.2.3.2.1. *Carbone*

Nous avons fixé la valeur de β_π en prenant le même rapport $\beta_\pi/\beta_\sigma = 0{,}436$ que Ptizer et Clementi[26] dans leur calcul sur les chaînes linéaires ouvertes ou fermées C_n en hybridation sp. La valeur de β_π ainsi obtenue, soit -3,07 eV, se situe bien dans la gamme des β_π trouvés dans la littérature. En outre, cette valeur nous redonne la disposition correcte des niveaux d'énergie de C_2 par comparaison aux résultats du calcul ab-initio de Verhaegen[21].

IV.2.2.3.2.2. *Silicium et germanium*

Comme il n'existe pas à notre connaissance de calculs relatifs aux très petits amas de silicium et de germanium, nous nous sommes reportés pour le choix des paramètres, à un calcul de la structure de bande du silicium cristallisé fait par Bortolani et coll.[27] dans une approximation de type liaisons fortes. A partir

de leurs constantes, on peut obtenir une valeur de β_π ; on trouve ainsi β_π = -0,73 eV. En fait, nous avons utilisé par la suite une valeur proche de celle-ci :

$$\beta_\pi = -0,80 \text{ eV}$$

qui rend mieux compte des faits expérimentaux.

Nous avons par ailleurs employé pour le germanium le même paramètre β_π que pour le silicium, nous fondant sur la grande similitude des propriétés électroniques de ces deux éléments.

IV.2.2.4. Remarque sur les valeurs de E_p, E_s, $E_p - E_s$

Les valeurs de E_p, E_s et $E_p - E_s$, déduites des tables de Slater[24], ne montrent pas une variation régulière lorsqu'on passe du carbone au germanium ainsi que cela se produit par exemple pour les éléments du groupe VI-B (soufre, sélénium, tellure), mais un écart important entre le carbone d'une part et le groupe silicium-germanium de l'autre. Or l'étude des éléments VI-B[28] a montré que l'accroissement du degré d'hybridation constaté quand on passe du soufre au tellure, va de pair avec le rapprochement progressif en énergie des niveaux atomiques s et p, et que les phénomènes sont donc liés. Dans le cas des éléments IV-B, on pourra légitimement s'attendre à une similarité dans les résultats relatifs au silicium et au germanium (accentuée d'ailleurs par la similitude des valeurs des paramètres β_π), alors que le carbone présentera des particularités. Cette remarque, déjà mentionnée pour les résultats expérimentaux (§ IV.1.2.1.), est d'ailleurs corroborée par les données cristallographiques rappelées au paragraphe IV.2.1.

IV.2.2.5. Formes des agrégats étudiés ($n \leq 8$)

Nous avons considéré uniquement les formes qui respectent strictement les angles théoriques entre orbitales hybrides. En effet, les hybrides étant fortement dirigées, les intégrales de recouvrement et de transfert décroissent très rapidement lorsque, dans une liaison, l'axe d'une des hybrides s'écarte de l'axe de

l'autre ("liaisons tendues") et de ce fait, les paramètres β à utiliser seraient beaucoup plus faibles que lorsque la coïncidence des axes est respectée.

Ainsi, en hybridation sp, nous n'avons retenu que les chaînes linéaires ouvertes, excluant les anneaux. Les diverses formes étudiées en sp^2 et sp^3 sont représentées figures IV-8 et 9, avec, en pointillés, les liaisons coupées. Dans la recherche des formes les plus stables, il est évident que, dès que le nombre d'atomes, n, devient grand, la variété des formes possibles augmente énormément. Nous avons alors procédé de manière systématique. Par exemple, le calcul montre que quand n = 6 en hybridation sp^2, la forme hexagonale (F6-1) est bien plus stable, compte tenu de l'énergie de répulsion des noyaux, que n'importe quelle chaîne ramifiée ouverte ; éliminant alors ces dernières, nous n'avons retenu dans notre étude pour $n \geq 7$ que les agglomérats contenant un hexagone.

IV.2.3. Résultats

Nous avons établi un programme qui construit, pour chaque forme, la matrice de Hückel des liaisons σ, la diagonalise et donne ainsi les niveaux d'énergie σ. On construit en outre la matrice des liaisons π (si ν = 1 ou 2) conduisant aux niveaux π. Les diverses énergies sont alors classées par valeurs croissantes et l'énergie électronique totale E_e (ou de l'ion, E_e^+, E_e^-) en est déduite en remplissant ces niveaux avec les 4n (ou 4n - "charge de l'ion") électrons de valence.

IV.2.3.1. Formes les plus stables

Les tableaux T.IV.2. et 3 récapitulent pour chaque valeur de n et chacun des trois éléments, la forme et l'hybridation donnant l'amas le plus stable.

IV.2.3.1.1. *Carbone*

Pour les molécules, les ions positifs et négatifs, la géométrie la plus stable, lorsque $n \leq 5$, est obtenue pour la chaîne

ouverte en hybridation sp. Par contre, pour $n \geq 6$ et pour les trois états de charge, on ne peut plus déterminer laquelle des hybridations sp ou sp^2 est la plus stable puisqu'on ne trouve plus un écart net d'au moins 3 eV en faveur des formes sp^2 qui présentent une liaison supplémentaire (tableau T.IV.2).

IV.2.3.1.2. *Silicium et germanium*

Les hybridations et les formes les plus stables de ces deux éléments sont données tableau T.IV.3..

On vérifie ici que les tendances auxquelles on pouvait s'attendre compte tenu du mode d'hybridation du cristal infini, sont bien réalisées. En effet, lorsque le nombre d'atomes croît, l'hybridation sp^2 devient, pour le carbone, d'énergie comparable à sp, et le silicium et le germanium passent nettement de sp^2 à sp^3. Pour le carbone, notons aux faibles nombres d'atomes, l'accord avec les résultats des calculs ab-initio déjà rappelés plus haut[17,18].

IV.2.3.2. Remarques sur les niveaux d'énergie

Les niveaux d'énergie des amas de carbone en hybridation sp ont une disposition très analogue à celle donnée par Pitzer et Clementi dans leur schéma simplifié[26]. Ces auteurs supposaient en effet que, par ordre d'énergie croissante, on trouve :

- une bande de (n-1) états σ liants,
- deux niveaux de "bout de chaîne" (ou niveaux de "surface") situés de part et d'autre de la valeur $E_m = (E_s + E_p)/2$,
- n niveaux π doublement dégénérés,
- enfin (n-1) états σ antiliants.

Notre calcul montre (voir figure IV-10) qu'en réalité, les positions de ces trois derniers types de niveaux s'interpénètrent ; cependant, du point de vue de l'énergie électronique totale, les deux dispositions sont équivalentes puisque, dans les deux schémas, les mêmes niveaux sont occupés ; en particulier, il y a toujours (2n-2) électrons dans la bande π (pour les agrégats neutres) et le

n	Δ^+_{en} eV	PI_n eV	Δ_{en} eV	AE_n eV	Δ^-_{en} eV	Hybridation ion +	neutre	ion −
2	-14,26	13,71	-13,23	-13,02	-19,51	sp^2	sp	sp
3	-13,02	13,95	-13,26	-10,74	-14,98	sp	sp	sp
4	-14,68	12,64	-13,36	-12,64	-15,26	sp	sp	sp
5	-15,57	13,81	-16,75	-10,74	-14,85	sp	sp	sp

n≥6	Ions positifs Hybridation (Forme)	$D^+_e(n)$ eV	Neutres Hybridation (Forme)	$D_e(n)$ eV	Ions négatifs Hybridation (Forme)	$D^-_e(n)$ eV
6	sp	-76,65	sp	-78,02	sp	-79,38
	sp^2 (F6-1)	-76,28	sp^2 (F6-1)	-79,35	sp^2 (F6-1)	-81,10
7	sp	-91,70	sp	-94,05	sp	-94,45
	sp^2 (F7-1)	-91,87	sp^2 (F7-1)	-94,36	sp^2 (F7-1)	-96,12
8	sp	-106,58	sp	-107,64	sp	-108,71
	sp^2 (F8-2)	-106,89	sp^2 (F8-2)	-109,33	sp^2 (F8-2)	-110,96

Tableau T.IV.2 : Agrégats C_n, C^+_n et C^-_n étudiés par la méthode de Hückel pour β_π = - 3,07 eV. Pour n ≥ 6, on donne les énergies des deux hybridations en compétition (voir texte). Les numéros des formes sont ceux de la figure IV-8. Pour l'hybridation sp, les agrégats sont linéaires.

n	Silicium (eV) Δ^+_{en}	PI_n	AE_n	Δ^-_{en}	Silicium et Germanium Hybridations et formes les plus stables Ions +	Neutres	Ions −	Germanium (eV) Δ^+_{en}	PI_n	AE_n	Δ^-_{en}
2	-7,20	8,55	-7,75	-8,00	sp^2	sp^2	sp^2	-7,56	8,28	-7,48	-8,36
3	-6,49	8,83	-7,75	-6,77	sp^3	sp^2	sp^2	-6,92	8,45	-7,48	-7,09
4	-6,79	8,48	-8,25	-6,93	sp^3(F4-1)	sp^2(F4-2)	sp^2(F4-2)	-7,16	8,05	-7,97	-7,25
5	-6,78	8,36	-8,18	-6,60	sp^3(F5-2)	sp^2(F5-1)	sp^2(F5-2)	-7,16	7,75	-8,03	-6,92
6	-11,92	9,28	-7,75	-12,41	sp^3(F6-6)	sp^3(F6-6)	sp^3(F6-6)	-12,53	9,13	-7,48	-13,36
7	-6,96	8,85	-7,75	-6,53	sp^3(F7-1)	sp^3(F7-1)	sp^3(F7-1)	-7,34	8,67	-7,48	-6,89
8	-6,84	9,03	-7,75	-7,03	sp^3(F8-6)	sp^3(F8-5)	sp^3(F8-5)	-7,19	8,93	-7,48	-7,44

Tableau T.IV.3 : Agrégats de n atomes de Si et Ge étudiés par la méthode de Hückel (β_π = - 0,8 eV). Les grandeurs indiquées correspondent à l'hybridation et la forme les plus stables. Les numéros des formes (entre parenthèses) correspondent aux figures IV-8 et 9. Les grandeurs soulignées (Δ^+_{en} et AE_n) semblent mieux adaptées pour la description des ions X^+_n et X^-_n (X = Si ou Ge) (voir texte).

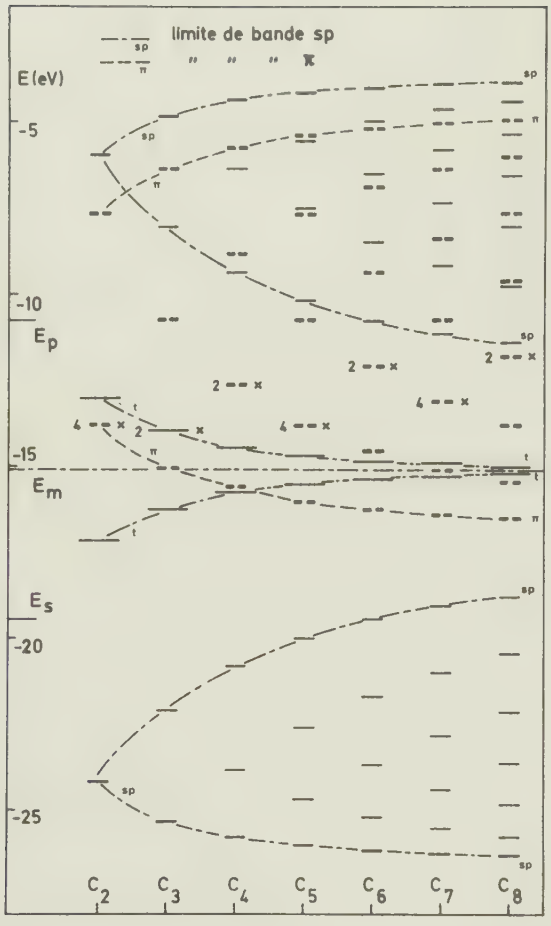


Figure IV-10 :

Niveaux d'énergie Hückel en hybridation sp des chaînes linéaires C_n ($2 \leq n \leq 8$) : en traits pleins niveaux sp, en pointillés gras niveaux π . Le dernier niveau occupé est repéré par une croix et le nombre placé à sa gauche indique sa population. Les limites de bandes sp liante et antiliante et de la bande π sont tracées en pointillés. "t" indique les 2 orbitales sp de bout de chaîne qui tendent toutes 2 vers l'énergie moyenne E_m quand n augmente.

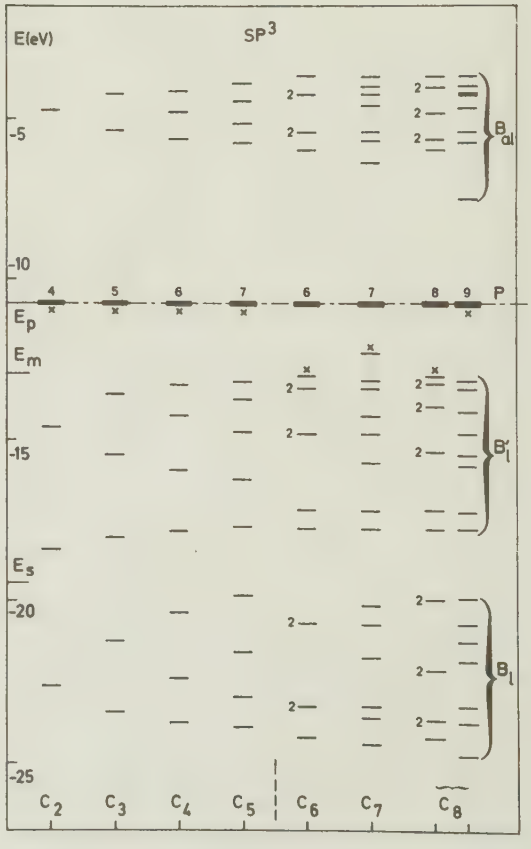


Figure IV-11 :

Niveaux d'énergie Hückel des amas C_n en hybridation sp^3 .

Pour $n \leq 5$: formes linéaires (2-1, 3-1, 4-1, 5-2).

Pour C_6 : F 6-6, C_7 : F 7-1 ,

C_8 : F 8-5 (à gauche) et F 8-6 (à droite).

Le dernier niveau occupé est indiqué par une croix. Les divers nombres figurant sur les niveaux ou à leur gauche indiquent leur dégénérescence.

P : bande plate de niveaux p purs.

B_ℓ et B'_ℓ : bandes liantes.

$B_{a\ell}$: bande antiliante.

dernier niveau occupé est bien un niveau π. Compte tenu de cette remarque, on pourra, pour interpréter les résultats sur les C_nH, partir du schéma de Pitzer et Clementi.

Notre deuxième remarque a trait aux résultats obtenus en hybridations sp^2 et sp^3 où l'on voit apparaître un niveau de dégénérescence $g_p = N_c - n'$ à l'énergie E_p (figure IV-11 : hybridation sp^3 du carbone), où l'on désigne par N_c le nombre de liaisons coupées dans l'agrégat et par n' le nombre d'atomes qui ont au moins une liaison coupée (on a $n' = n - s_a$ si l'on appelle s_a le nombre d'atomes ayant toutes leurs liaisons sp saturées). Nous montrons en appendice (Appendice 3) que ce résultat était prévisible par des considérations simples sur l'hamiltonien H_σ.

On peut aussi remarquer d'après la figure IV-11 que, en hybridations sp^2 et sp^3, outre la bande plate P de niveaux p purs que nous venons de mentionner, les niveaux sp peuvent être regroupés en trois bandes[29,30], B_1, B_1' (liantes) et B_{a1} (antiliante). La bande liante la plus profonde, B_1, est formée de n-1 niveaux en sp^3 et de n niveaux en sp^2. Le nombre de niveaux des bandes B_1' et B_{a1} fait intervenir la présence d'extrémités libres et de "cycles" dans la molécule ; ainsi, il y a n niveaux dans la bande B_{a1} pour une chaîne fermée et n-1 pour une chaîne ouverte dans les deux types d'hybridations, ou de manière plus générale, n+c-1 niveaux où c est le nombre de "cycles" (chaînes fermées) dans l'agrégat. Le nombre de niveaux dans la bande B_1' dépend en outre du type d'hybridation : en sp^3, on peut l'écrire $n-s_a+c$ et en sp^2 $n-s_a+c-1$.

Examinons maintenant plus en détail les valeurs des constantes physiques des agglomérats et comparons-les aux résultats expérimentaux.

IV.2.3.3. Constantes physiques des amas de carbone

En raison de l'incertitude signalée plus haut sur la forme des amas de $n \geq 6$, nous limiterons notre discussion aux cas $n \leq 5$.

IV.2.3.3.1. *Ions positifs*

Les quantités Δ^+_{en} (tableau T.IV.2) sont plus élevées lorsque n est impair (valeurs soulignées). Ce résultat qui exprime que la construction d'un amas de rang impair est plus facile, est en accord avec la règle (I') énoncée au chapitre I puisqu'on a bien une plus forte abondance des ions C^+_{2k+1} dans le spectre de masses.

On peut aussi rapprocher nos résultats de mesures des potentiels d'ionisation des C_n [31]. Ces derniers sont en général plus faibles pour n pair et les potentiels d'ionisation calculés donnent bien le même comportement (tableau T.IV.2). On observe ici, à la différence du cas de Cu^+_n (§ II.3.3.), que les PI_n conduiraient à une émission plus facile des ions C^+_{2k} s'ils régissaient le comportement des ions C^+_n de manière prépondérante, en contradiction formelle avec l'expérience. On en conclut donc bien que ce sont les stabilités des ions C^+_n qui régissent principalement l'émission de ces ions, ce qui justifie la règle (I') du chapitre I.

Remarquons aussi que les alternances obtenues sont dues aux seuls électrons π ; en effet, lorsque n croît, la bande sp liante ainsi que les deux niveaux de "bout de chaîne", soit au total n+1 niveaux, sont toujours complets et donnent donc une contribution à l'énergie électronique qui évolue continûment. Cette remarque sera utilisée un peu plus loin.

IV.2.3.3.2. *Ions négatifs*

Les valeurs des affinités électroniques AE_n du tableau T.IV.2 sont beaucoup plus élevées pour les particules à nombre pair d'atomes (d'environ 2 eV, valeurs soulignées) que pour les particules "impaires", ce qui est bien en accord avec le résultat expérimental. On peut d'ailleurs rappeler à ce propos que les mesures d'affinité électronique faites sur C_2 [32] donnent une valeur de 3,54 eV, beaucoup plus élevée que l'affinité de C ($\sim$ 0,5 eV) [32], ce qui explique bien une intensité des ions secondaires C^-_2 vingt fois plus forte que celle des C^-.

Par ailleurs, les énergies de dissociation des C_n^- donnent des valeurs des Δ_{en}^- effectivement un peu plus élevées pour n pair ($\sim$ 0,3 eV), mais la faible différence entre leurs valeurs successives ne peut suffire à expliquer des alternances aussi spectaculaires que celles des ions C_n^-. Ces dernières ne peuvent pas non plus être imputées aux énergies de dissociation des C_n neutres puisque les Δ_{en} sont plus élevées pour n impair que pour n pair.

IV.2.3.4. Constantes physiques des amas de silicium et de germanium

On remarque d'abord que lors du passage de 5 à 6 atomes, le nombre des liaisons s'accroît de deux unités : la comparaison de Δ_{e6}^+ avec Δ_{e5}^+ et Δ_{e7}^+ n'est donc pas significative. Pour les ions positifs, on constate (tableau T.IV.3) que pour $n \leq 4$, on obtient bien le comportement attendu (émission des ions de rang pair favorisée) puisque :

$$\Delta_{e3}^+ < \Delta_{e2}^+$$

$$\Delta_{e4}^+ > \Delta_{e3}^+$$

Ensuite, pour des nombres d'atomes plus grands, on obtient :

$\Delta_{e5}^+ \sim \Delta_{e4}^+$ ce qui est contredit par l'expérience,

et

$\Delta_{e7}^+ \gtrsim \Delta_{e8}^+$ * .

En ce qui concerne les ions négatifs, on voit (tableau T.IV.3) que les affinités électroniques ne varient pas pour $n < 4$. Ceci

---

*On peut remarquer ici que ce dernier résultat semble en accord avec la courbe d'émission ionique donnée par Poschenrieder et coll. pour le silicium[10] (fig.IV-4) qui marque un fléchissement en Si_8^+ en regard des maximums relatifs en Si_4^+ et Si_6^+ et du point anguleux en Si_{10}^+. Le fait que nous n'ayions pas observé cet effet sur nos propres résultats peut provenir de ce que l'émission de Si_8^+ qui est très faible ($\sim 10^{-4}$ $I(Si^+)$) se situe près de la limite de sensibilité de notre appareil.

est en accord avec l'expérience qui montre une décroissance continue de l'émission, diminution qui traduit alors, comme on l'a signalé dans la troisième partie du chapitre I, la décroissance de la probabilité de transmettre à tous les atomes la même impulsion. Pour $n \geq 4$, l'affinité électronique calculée est un peu plus élevée que pour $n < 4$. Ce phénomène n'est cependant pas observé ; la raison peut être ici d'ordre expérimental car les intensités de ces ions sont très faibles.

Par contre, les grandeurs Δ^-_{en} ont un comportement très analogue aux Δ^-_{en} calculés pour les ions négatifs du carbone alors que les résultats expérimentaux sont totalement différents. Il est donc manifeste que ce ne sont pas les stabilités des ions négatifs qui peuvent régir l'émission des ions négatifs des éléments IV-B, mais que ce sont effectivement les affinités électroniques qui sont responsables de cette émission, ce qui explique la position adoptée dans la règle (I') du chapitre I.

On peut enfin noter, comme la remarque IV.2.2.4. le laissait pressentir, la grande similitude des résultats relatifs au silicium et au germanium : mêmes formes et hybridations, valeurs très voisines des Δ^+_{en} et des affinités électroniques.

Nous allons maintenant vérifier que l'on peut, à partir du même modèle, expliquer les résultats correspondants à des ions hétéronucléaires hydrocarbonés.

IV.2.3.5. Ions hétéronucléaires C_nH^+ et C_nH^-

Nous ne discuterons ici encore que le cas $n \leq 5$. Au paragraphe IV.2.3.2., un schéma simplifié de la structure de niveaux des molécules C_n en hybridation sp a été donné. Supposons maintenant qu'un atome d'hydrogène (orbitale $|s\rangle$, énergie E'_s) vienne former une liaison avec une des hybrides de bout de chaîne, soit $|n,N\rangle$. Le nouvel hamiltonien s'écrit alors :

$$H'_\sigma = H_\sigma + E'_s|s\rangle\langle s| + \beta'_\sigma\{|s\rangle\langle n,N| + |n,N\rangle\langle s|\} \qquad (IV.7)$$

où H_σ est donné par (IV.2) et β'_σ est l'intégrale de transfert rela-

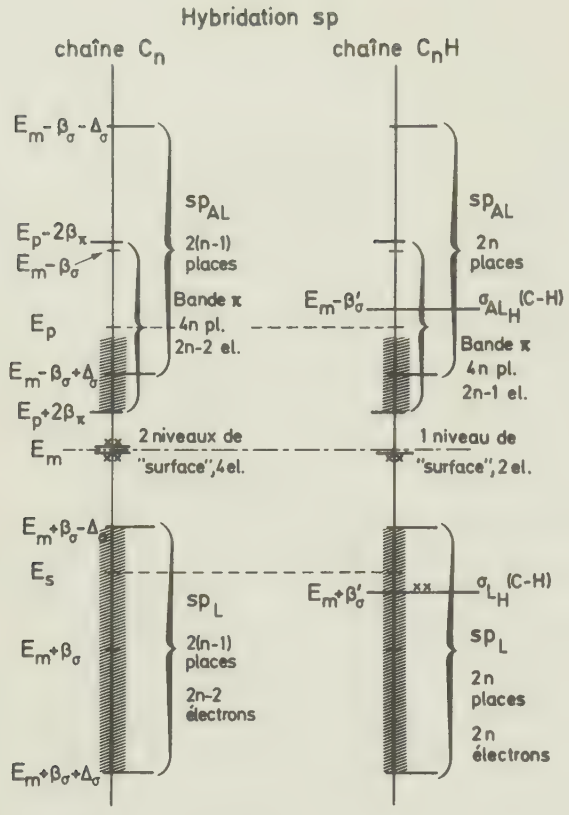


Figure IV-12 :

Comparaison des niveaux d'énergie des chaînes linéaires C_n et C_nH en hybridation sp (Hückel). En hachures, les niveaux occupés : bande sp liante (sp_L), une partie de la bande π et les niveaux de surface (occupation indiquée par le nombre de croix). Le nombre d'électrons peuplant les bandes est également mentionné. C_n comporte 2 niveaux de surface voisins de E_m. Pour C_nH, un des niveaux de surface donne naissance dans la liaison C-H à un niveau σ liant (σ_{L_H}) doublement occupé et un niveau σ antiliant (σ_{AL_H}) vide.

n	$D_e^{+(n)}$	Δ_{en}^{+}	PI_n	$D_e^{(n)}$	Δ_{en}	AE_n	$D_e^{-(n)}$	Δ_{en}^{-}
1	0	—	3,50	0	—	-3,50	0	—
2	-2,00	-2,00	4,50	-3,00	-3,00	-4,50	-4,00	-4,00
3	-5,66	-3,66	3,50	-5,66	-2,66	-3,50	-5,66	-1,66
4	-7,71	-2,05	4,12	-8,33	-2,67	-4,12	-8,94	-3,29
5	-10,93	-3,22	3,50	-10,93	-2,60	-3,50	-10,93	-1,98
6	-13,09	-2,16	3,94	-13,53	-2,60	-3,94	-13,98	-3,05
7	-16,11	-3,02	3,50	-16,11	-2,57	-3,50	-16,11	-2,13
8	-18,34	-2,24	3,85	-18,69	-2,59	-3,85	-19,04	-2,94

Tableau T.IV.4 :

Agrégats C_nH (neutres ou ionisés) étudiés par la méthode de Hückel. Grandeurs en unités $|\beta|$. Formes linéaires (hybridation sp) avec H en bout de chaîne .

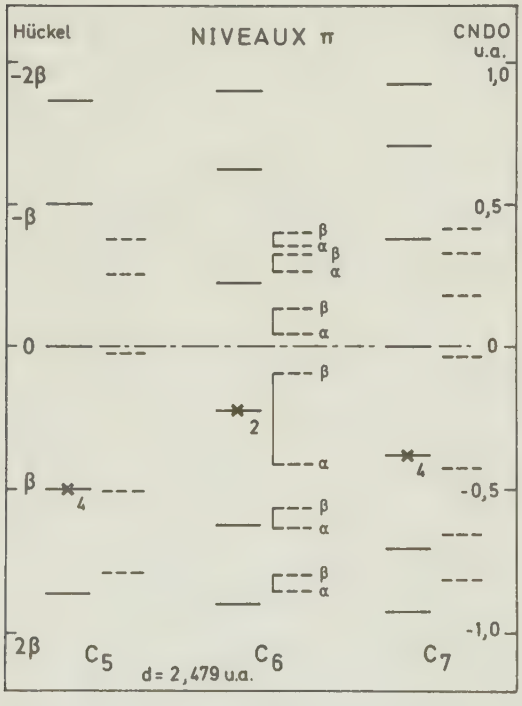


Figure IV-13 : Comparaison des niveaux d'énergie π des agrégats linéaires C_5, C_6, C_7 en Hückel (traits pleins; échelle de gauche : énergies en unités $|\beta_\pi|$) et en CNDO (en pointillés; échelle de droite en u.a.; 1ua = 27,21 eV) pour une distance C-C de 1,312 Å (=2,479 ua).
Le dernier niveau occupé est repéré par une croix et sa population est indiquée. Pour les niveaux α et β de C_6 en CNDO, voir le texte.

tive à la liaison C-H. Si l'on se fonde par ailleurs sur le fait que $E'_s \sim E_m$, et que, avant la fixation de l'atome d'hydrogène, il existait un niveau concentré sur chacun des atomes de bout de chaîne, les deux termes ajoutés dans l'hamiltonien vont avoir pour seul effet de remplacer le niveau de bout de chaîne voisin de l'hydrogène par un niveau liant situé à β'_σ de E_m et un niveau antiliant situé à $-\beta'_\sigma$ de E_m (respectivement σ_{L_H}(C-H) et σ_{AL_H}(C-H) figure IV-12). A la suite de ces modifications, on aura à disposer sur les niveaux π 2n-2 électrons pour les ions C_nH^+ et non plus 2n-3 comme pour les ions C_n^+. Or les niveaux π, comme on l'a remarqué précédemment, permettent à eux seuls de rendre compte des effets d'alternance. Les Δ_{en}^+ obtenus sont donnés tableau T.IV.4 ; on voit que C_nH^+ présente bien les mêmes alternances que C_n^+ (valeurs soulignées). Par ailleurs, les affinités électroniques des C_nH montrent (tableau T.IV.4) la même évolution que celles des C_n (valeurs les plus élevées soulignées). Ces résultats de calcul sont bien en accord avec ceux de l'expérience (§ IV.1.2.2.). Remarquons aussi que, cette fois, l'évolution des PI_n pour les ions positifs et des Δ_{en}^- pour les ions négatifs est également en accord avec le comportement expérimental.

IV.3. UTILISATION DES METHODES SEMI-EMPIRIQUES CNDO

Pour tenter de contrôler les résultats obtenus par la théorie de Hückel, nous avons appliqué aux agrégats linéaires de carbone, comme nous l'avons déjà fait aux chapitres II et III, la méthode CNDO.

IV.3.1. Agglomérats C_n

Nous comparons tout d'abord les dispositions des niveaux d'énergie données par les deux méthodes, puis le comportement des constantes physiques des agrégats.

IV.3.1.1. Analyse des valeurs propres

La figure IV-13 montre le schéma comparatif de la disposition des niveaux π Hückel et CNDO pour C_5, C_6 et C_7. Le calcul CNDO a été effectué avec le paramètre de liaison* β^o = -21 eV donné par Pople[20] et pour une distance C-C fixe de 1,312 Å donnée par Herzberg pour C_2[33].

Les deux principales variantes qui apparaissent sur ce schéma sont, comme dans le cas des chaînes Be_n (§ III.3.4.2.), d'une part un fractionnement de chaque niveau π lorsque n est pair, d'autre part une dissymétrie des niveaux par rapport à l'énergie de référence.

Ces différences ont déjà été interprétées précédemment (Chap III). Rappelons que le fractionnement des niveaux (ici des niveaux π) provient des effets de corrélation. En effet, lorsque n est pair les molécules C_n se mettent dans un état triplet $^3\Sigma_g^-$ à couche ouverte (les molécules C_{2k+1} sont elles, dans un état singulet $^1\Sigma_g^+$), état pour lequel l'approximation CNDO utilise deux opérateurs de Fock différents suivant le spin α ou β, et conduit à des niveaux d'énergie "α" un peu plus stables que les niveaux "β" (cf. § III.3.4.3.4.).

La dissymétrie des niveaux a déjà été rencontrée dans l'étude des agrégats Li_n (§ II.4.2.1.). Rappelons qu'elle est due à la prise en compte dans le calcul CNDO des intégrales de recouvrement

En dernier lieu, on sait que la position des niveaux CNDO est également influencée par leur occupation, ce qui n'est pas le cas pour les niveaux Hückel, obtenus à partir d'une approximation "non-SCF".

---

*Rappelons que la correspondance entre β^o et le paramètre β_σ de la théorie de Hückel est $\beta_\sigma = \beta^o S_{ij}$ où S_{ij} est l'intégrale de recouvrement entre sites voisins. En utilisant cette relation, on trouve $S_{ij} \sim 0,3$, ce qui est bien l'ordre de grandeur de cette intégrale.

n chaîne linéaire	Approximation CNDO - Hybridation sp				
	Δ_n^+ (eV)	PI_n (eV)	Δ_n (eV)	AE_n (eV)	Δ_n^- (eV)
2	-17,9210	16,9435	-24,1225	-1,1374	-27,7200
3	-25,3006	12,9246	-21,3180	-0,4136	-20,3196
4	-21,5796	9,9588	-18,5800	-2,8761	-21,3164
5	-23,8591	11,1506	-25,0521	-1,3197	-23,4953
$n \geqslant 6$	$D^+(n)$ (eV)	PI_n (eV)	$D(n)$ (eV)	AE_n (eV)	$D^-(n)$ (eV)
6	-108,991	10,8404	-109,091	-3,0203	-114,571
7	-132,860	9,7873	-131,908	-2,3945	-136,762
8	-150,357	13,0852	-152,704	-2,9550	-158,118

Tableau T.IV.5 : Chaînes linéaires C_n (neutres ou ionisées) étudiées en "INDO" pour une distance C-C de 1,312 Å (2,479 ua) (paramètre $\beta^o(C) = -21$ eV, exposant de Slater (réf. III-25)).

On a pris comme référence pour obtenir les énergies de liaison D(n), $D^+(n)$ et $D^-(n)$, l'énergie atomique de C (réf. III-25), E(C) = - 161,48872 eV, l'énergie de C^+, $E(C^+) = E(C)+PI(C)$, et l'énergie de C^-, $E(C^-) = E(C) + AE(C)$ où PI(C) = - 10,74 eV (T.IV.1) et AE(C) = + 2,4598 eV (énergie du premier niveau inoccupé dans un calcul INDO de l'atome de C).

n	$D^+(n)$ (eV)	Δ_n^+ (eV)	PI_n (eV)	$D(n)$ (eV)	Δ_n (eV)	AE_n (eV)	$D^-(n)$	Δ_n^- (eV)
1	0	—	13,2947	0	—	+1,1972	0	—
2	-23,7225	-23,7225	15,0035	-25,4329	-25,4329	-0,8054	-27,4354	-27,4354
3	-48,4416	-24,7191	10,0594	-45,2082	-19,7753	-0,0517	-46,4573	-19,0219
4	-68,7951	-20,3534	11,6022	-67,1026	-21,8944	-2,7237	-71,0231	-24,5658
5	-93,5575	-24,7625	8,8704	-89,1346	-22,0320	-0,9523	-91,2840	-20,2609
6	-114,271	-20,7127	9,8390	-110,816	-21,6808	-2,6121	-114,623	-23,3392
7	-137,694	-23,4231	8,3452	-132,745	-21,9299	-1,5401	-135,483	-20,8596
8	-158,868	-21,1744	8,7779	-154,352	-21,6067	-2,3183	-157,865	-22,3826

Tableau T.IV.6 : Agrégats C_nH (neutres ou ionisés) de forme linéaire avec H en bout de chaîne (calcul "INDO").

Distances : C-C = 2,479 ua (ou 1,312 Å) (réf. 33 p 513)

C-H = 2,12 ua (réf. 33 p 518).

IV.3.1.2. Comparaison des constantes physiques obtenues

Le tableau T.IV.5. donne les accroissements Δ^+_{en} et Δ_{en} pour $n \leq 5$, et pour $n > 5$ les énergies $D_e(n)$, $D^+_e(n)$ et $D^-_e(n)$ des agrégats C_n linéaires ainsi que PI_n et AE_n.

On retrouve les grandes lignes des résultats de la méthode de Hückel avec forte stabilité des ions C^+_{2k+1} (Δ^+_{en} soulignés). Les C_{2k+1} neutres sont également les plus stables, en général. Par ailleurs, les affinités électroniques des neutres sont bien plus fortes pour les amas à nombre pair d'atomes (AE_n soulignées) que pour ceux à nombre impair. Signalons d'autre part que, à l'exception de Δ^-_{e2}, les grandeurs Δ^-_{en} ne reflètent en rien les alternances expérimentales si marquées des ions C^-_n. Ce dernier résultat confirme donc le choix qui a été fait de la règle (I') puisque si les Δ^-_{en} ne correspondent pas toujours à l'expérience dans tous les cas étudiés jusqu'à présent, par contre les affinités électroniques sont, elles, toujours en bon accord avec l'expérience.

On remarque de plus que lorsque n augmente, les AE_n tendent en moyenne vers une limite de l'ordre de 3 eV. Les potentiels d'ionisation, d'une manière analogue, tendent aussi vers une limite de l'ordre de 11-12 eV. A la différence du lithium ou du sodium (cf. chapitre II) ou même dans une certaine mesure du béryllium (Chap.III), les deux limites sont différentes, ce qui est une préfiguration de la bande interdite du solide.

IV.3.2. Agrégats C_nH

Nous avons calculé dans l'approximation CNDO les énergies des molécules et des ions C_nH dans les mêmes hypothèses qu'au § IV.2.3.5 c'est-à-dire pour des molécules linéaires avec l'atome d'hydrogène en bout de chaîne. Les résultats sont présentés tableau T.IV.6 : plus grande stabilité des ions $C_{2k+1}H^+$, affinités électroniques plus fortes pour les $C_{2k}H$ (valeurs soulignées). Ces conclusions sont donc les mêmes que celles du calcul Hückel. Dans ce cas, les valeurs des Δ^-_{en} se trouvent être en accord avec l'expérience.

IV.4. CONCLUSION DU CHAPITRE IV

Dans ce chapitre, nous avons eu l'occasion de vérifier sur les éléments du groupe IV-B la règle de correspondance (I') entre les intensités d'émission des ions moléculaires secondaires (C_n^+, C_n^-, C_nH^+, C_nH^-, Si_n^+, Ge_n^+, Ge_n^-) et leurs constantes physiques, règle dont on avait déjà montré la validité dans les deux précédents chapitres.

En général, la correspondance attendue s'est trouvée réalisée et les écarts enregistrés pour certains résultats relatifs au silicium et au germanium doivent plutôt être imputés à un manque de précision des expériences et du modèle de Hückel utilisé. Les résultats donnés par ce modèle simple dans lequel on a inclus les phénomènes d'hybridation sont cependant suffisants pour expliquer la plus grande partie des faits expérimentaux obtenus par émission ionique secondaire ou par des mesures directes des potentiels d'ionisation, et pour donner le comportement attendu en ce qui concerne le mode d'hybridation pour les molécules dont le nombre d'atomes avoisine la dizaine. Par ailleurs, les résultats Hückel et CNDO concordent dans leurs grandes lignes.

Il serait toutefois intéressant de poursuivre les calculs dans ce domaine pour tenter de préciser certains points laissés dans l'ombre au cours de ce chapitre, comme par exemple la géométrie et le mode d'hybridation des amas C_6, C_7 et C_8.

o o
o

CHAPITRE V

APPLICATION DE METHODES DE CALCUL DE PHYSIQUE DES SOLIDES A L'ETUDE DE PROPRIETES DES AMAS D'ATOMES

V.1. INTRODUCTION

Nous venons de voir dans les chapitres précédents que, en dehors des calculs ab-initio dont l'utilisation est limitée à de très petits amas et des méthodes semi-empiriques, la méthode de Hückel s'est révélée capable de rendre compte d'un certain nombre de propriétés des petits agrégats homo- ou hétéronucléaires.

Il est cependant évident que ce dernier type de théorie ne peut s'appliquer que lorsque l'énergie intra-atomique de corrélation U peut être négligée. Dans ce chapitre, nous allons nous placer dans l'autre cas limite $U \sim \infty$, et nous examinerons les énergies des états fondamentaux et excités d'ions moléculaires dans différentes configurations magnétiques. Nous calculerons aussi la susceptibilité magnétique de quelques agrégats.

Nous verrons également comment la méthode des développements en moments, adaptée aux calculs d'énergies électroniques dans les petits amas, permet d'obtenir rapidement l'énergie d'un ion ferromagnétique dans son état fondamental. Nous appliquerons ensuite cette méthode à des amas plus gros ($n \leq 55$), et nous verrons qu'on peut ainsi comparer la stabilité d'édifices relativement gros plus rapidement que par la méthode de Hückel.

Etudions tout d'abord le cas limite U infini.

V.2. SPECTRE DE NIVEAUX D'IONS MOLECULAIRES A LA LIMITE DES FORTES ENERGIES INTRA-ATOMIQUES DE CORRELATION[1]

V.2.1. Méthode de calcul du spectre de niveaux d'énergie

V.2.1.1. Hamiltonien

Considérons un système de N atomes et N-1 électrons. Sur chaque atome μ est centrée une orbitale atomique ϕ_μ d'énergie E_{at} que l'on supposera de type s et on appelle $T_{\mu\nu}$ l'intégrale de transfert d'un site μ à un site ν.

Avec les notations habituelles, l'hamiltonien du système se met sous la forme (hamiltonien de Hubbard § I.2.8.) :

$$H = \sum_{\mu\nu\sigma} T_{\mu\nu} c^+_{\mu\sigma} c_{\nu\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{\nu\sigma} c^+_{\nu-\sigma} c_{\nu-\sigma} c^+_{\nu\sigma} c_{\nu\sigma} \qquad (V.1)$$

où, comme il est d'usage, on suppose $T_{\mu\nu}$ nul sauf pour $\mu = \nu$ ($T_{\mu\nu} = E_{at}$) et μ et ν proches voisins ($T_{\mu\nu} = t$).

V.2.1.2. Base de fonctions d'onde

Lorsque l'énergie de corrélation U croît, les configurations électroniques comportant plus d'un électron par site sont de plus en plus défavorables du point de vue énergétique. A la limite, il est interdit à 2 électrons de se trouver en même temps sur un même atome. Pour U infini, la base de fonctions d'onde à utiliser sera donc constituée de produits de N-1 fonctions d'onde atomiques. Chacune de ces dernières présente l'une ou l'autre des deux directions de spin. Au total, une fonction d'onde quelconque se met sous la forme :

$$|\mu, I\rangle = c^+_{1\sigma_1} c^+_{2\sigma_2} \ldots c^+_{\mu-1\sigma_{\mu-1}} c^+_{\mu+1\sigma_{\mu+1}} \ldots c^+_{N\mu_N} |0\rangle \qquad (V.2)$$

où I désigne l'une des 2^{N-1} configurations possibles de spin $\{\sigma_1, \sigma_2 \ldots, \sigma_{\mu-1}, \sigma_{\mu+1}, \ldots, \sigma_N\}$ présentées par les N-1 électrons. Il y a en tout $N\ 2^{N-1}$ fonctions de base (figure V-1).

V.2.1.3. Niveaux d'énergie

Nagaoka[2] a le premier formulé une méthode permettant d'obtenir pour U infini, les niveaux d'énergie du solide. Cette technique a été développée par la suite dans divers travaux[3,4]. Comme nous nous proposons d'étudier ici des ions de taille finie représentés figure V-2, que nous appellerons X_3^+, X_4^+, X_6^+ et M_4^+, nous utiliserons la méthode la plus simple qui consiste à écrire le déterminant séculaire du problème.

Ce déterminant a théoriquement la dimension de la base : $N\ 2^{N-1}$; cependant, il peut être fractionné automatiquement par des considérations de spin. Comme l'hamiltonien commute avec S_z et S^2, opérateurs projection du spin total sur un axe Oz et carré du spin total, on pourra utiliser comme base des combinaisons linéaires de kets du type (V.2), fonctions propres de ces opérateurs. Dans cette base, chaque sous-déterminant aura comme dimension le nombre de fonctions propres linéairement indépendantes correspondant à un jeu donné de valeurs propres de S_z et S^2. Ainsi, pour un système de 6 atomes et 5 électrons, initialement de dimension 192 (dont X_6^+ est un cas particulier), la dimension la plus élevée après réduction est de 30 et correspond à $S_z = \frac{1}{2}$ et $S = \frac{1}{2}$.

V.2.2. Résultats pour les ions X_3^+, X_4^+, X_6^+ et M_4^+ (figure V-2)

V.2.2.1. Etats à S maximum (états ferromagnétiques)

La recherche des N énergies propres de l'hamiltonien correspondant aux N états à S et S_z maximums, états dont on peut dire qu'ils ont un caractère ferromagnétique, est la même que celle des énergies Hückel de ces molécules. Les valeurs obtenues sont portées tableau T.V.1..

Remarquons qu'une fois obtenue l'expression d'un vecteur propre de S_z maximum, les expressions des $(2S_z-1)$ vecteurs propres correspondant à la même valeur propre de H, au même S et aux autres valeurs possibles de S_z s'en déduisent par simple action de S^-.

V.2.2.2. Autres valeurs de S

Dans le tableau T.V.2. sont portées les énergies propres obtenues pour une autre valeur de S.

Le cas de X_6^+ appelle certains commentaires. Comme on l'a vu plus haut, la base ($S = 1/2$, $S_z = 1/2$) est de dimension 30. Si l'on part d'un vecteur $|\mu\rangle$ de cette base et que l'on passe sur un $|\nu\rangle$ tel que $H_{\mu\nu} = \langle\mu|H|\nu\rangle$ soit non nul (en fait égal à t), et ceci sans revenir en arrière, on voit qu'au bout de 30 opérations, on a décrit toute la base. La matrice de H est donc celle d'une chaîne fermée de 30 éléments dont les valeurs propres dont :

$$(2t \cos\frac{2p\pi}{30}) \quad \text{avec} \quad p = 0, \pm1, \pm2, \ldots, \pm14, 15.$$

V.2.2.3. Remarque sur les états paramagnétiques

On peut comme pour le solide[3] chercher l'énergie d'états paramagnétiques qui, dans le cas où le trou est situé sur le site 1, s'écriraient pour X_3^+ :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[c^+_{2\uparrow}c^+_{3\uparrow} + c^+_{2\downarrow}c^+_{3\uparrow}\right]|0\rangle \quad . \tag{V.3}$$

Cependant aucun des vecteurs propres de H ne correspond à cette disposition de spins et ces états sont donc nécessairement des mélanges d'états propres.

Nous reviendrons sur ce cas un peu plus loin lorsque nous appliquerons la méthode des moments à la recherche des spectres de niveaux (§ V.3.5.2.3.).

V.2.3. Discussion des résultats

Sur la vue des tableaux T.V.1 et 2 où sont portées les énergies des quatre molécules examinées pour deux valeurs du spin S, on peut faire plusieurs remarques.

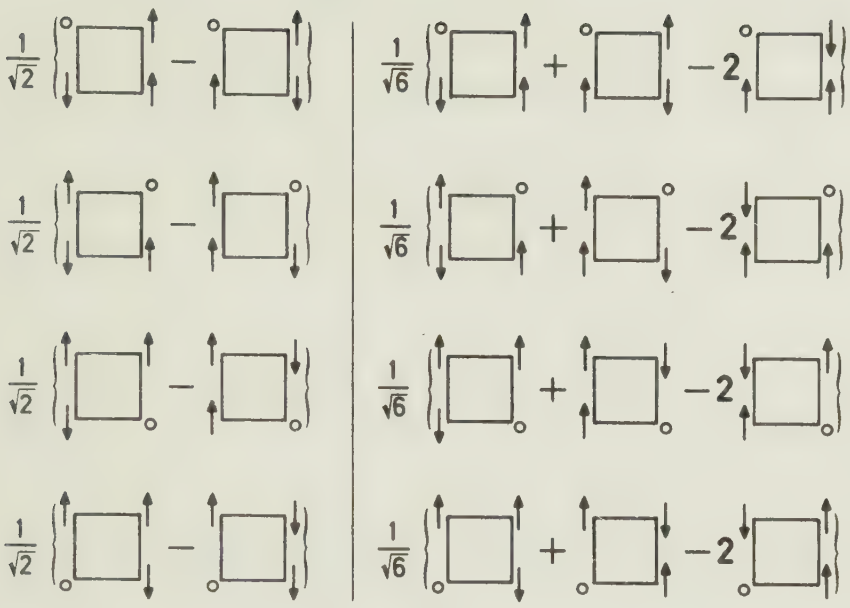


Figure V-1 :

Exemple de fonctions d'onde pour l'ion X_4^+ ($S = \frac{1}{2}$).

X_3^+	X_4^+	M_4^+	X_6^+
-1	-2	-1,481	-2
-1	0	-1	-1
2	0	0,311	-1
	2	2,170	1
			1
			2

Tableau T.V.1 :

Energies propres (en unités de t) des états de S maximum pour une valeur de S_z.

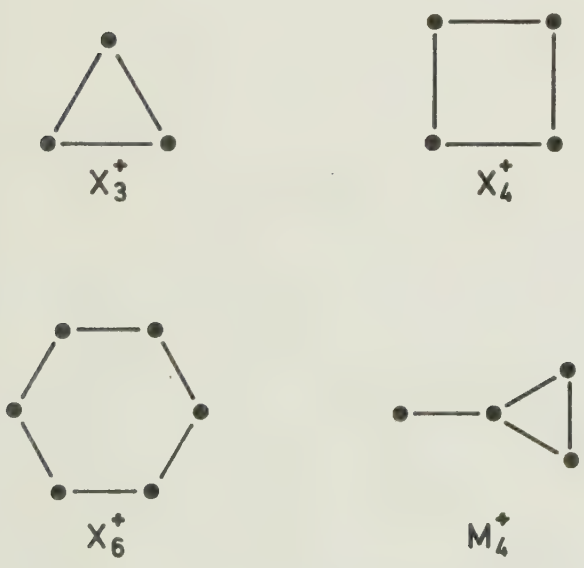


Figure V-2 :

Forme des ions moléculaires étudiés.

X_3^+	X_4^+	M_4^+	X_6^+
-2	-1,732	-2,170	
1	-1,732	-1,481	30 valeurs données par $2\cos(n\frac{2\pi}{30})$ avec $n=0,\pm1,\ldots\pm14,15$
1	-1	-1	
	-1	-0,311	
	1	0,311	
	1	1	
	1,732	1,481	
	1,732	2,170	

Tableau T.V.2 :

Energies propres (en unités de t) des états avec S = 0 (X_3^+) et S = $\frac{1}{2}$ (X_4^+, M_4^+, X_6^+) pour une valeur de S_z.

V.2.3.1. Stabilités de diverses géométries

Les stabilités des ions comportant le même nombre d'atomes, ici X_4^+ et M_4^+, ne sont plus dans le même rapport r (stabilité de M_4^+ sur celle de X_4^+) que dans le cas Hückel (U = 0). On trouve ainsi :

pour U = 0 ..... r = 1,10

pour U = ∞, et $\begin{cases} S = \frac{3}{2} \text{ ..... } r = 1,08 \\ S = \frac{1}{2} \text{ ..... } r = 1,26 \text{ .} \end{cases}$

Il est donc prévisible que pour un même nombre d'atomes, lorsque toutes les géométries possibles sont étudiées, les formes les plus stables ne sont pas en général les mêmes pour U = 0 et U = ∞.

V.2.3.2. Stabilités pour une même géométrie et des valeurs de S différentes

Il arrive que les stabilités des différentes configurations magnétiques diffèrent suivant la valeur de S. Ainsi l'énergie fondamentale n'est pas la même dans le cas de X_4^+ et M_4^+ pour $S = \frac{1}{2}$ et $S = \frac{3}{2}$.

Pour la chaîne fermée X_6^+, les énergies fondamentales pour $S = \frac{5}{2}$ et $S = \frac{1}{2}$ sont les mêmes ; cependant le spectre de niveaux est plus dense vers l'énergie nulle pour $S = \frac{1}{2}$ que pour $S = \frac{5}{2}$. Ceci est en accord avec le résultat obtenu pour le solide[3] où l'on observe bien que les bandes ferro- et antiferromagnétiques ont les mêmes limites, mais des densités différentes avec renforcement au centre pour la seconde.

V.2.3.3. Influence d'une valeur de U non infinie

En ce qui concerne les hypothèses physiques, insistons sur le fait que la limite U = ∞ est une approximation commode qui met en relief certains effets caractéristiques des corrélations fortes. Cependant, une théorie plus réaliste devrait tenir compte des effets

d'échange[3] dont l'ordre de grandeur est donné par t^2/U. Les calculs effectués pour les configurations ferromagnétiques ne sont pas affectés par ces corrections (à n'importe quel ordre en t^2/U d'ailleurs) puisque, dans ce modèle à une orbitale atomique par atome, le principe de Pauli interdit à 2 électrons de même spin d'occuper le même site. Par contre, les niveaux correspondants aux configurations avec $S \neq S_{max}$ sont sensibles à ces corrections. Il est donc logique de penser que les niveaux fondamentaux avec $S \neq S_{max}$ sont abaissés par rapport à la limite $U = \infty$ d'une énergie de l'ordre de t^2/U ; ceci modifiera l'ordre des énergies des diverses configurations.

V.2.4. Passage dans l'approximation Hartree-Fock du cas U = 0 au cas U = ∞ dans le cas d'une chaîne linéaire d'atomes

Il est possible d'entreprendre pour les ions en forme de chaînes fermées un calcul de l'énergie de cohésion dans l'approximation Hartree-Fock[5,6] valable surtout pour U petit qui montre de quelle façon on passe continûment de U = 0 à U = ∞.

Nous allons résumer cette méthode de calcul qui a déjà été utilisée pour des molécules neutres de type X_{4N+2}[6] et l'appliquer à l'ion X_{18}^+ (chaîne fermée) que nous avons choisi pour des raisons de commodité de calcul.

L'hamiltonien Hartree-Fock s'obtient à partir de (V.1) par l'introduction d'une moyenne d'opérateurs : $n_{\nu\sigma} = \langle c^+_{\nu\sigma} c_{\nu\sigma} \rangle$, d'où

$$H_{HF} = \sum_{\mu\nu} T_{\mu\nu} |\nu\sigma\rangle\langle\mu\sigma| + \frac{U}{2} \sum_{\nu} n_{\nu-\sigma} |\nu\sigma\rangle\langle\nu\sigma| \quad . \tag{V.3}$$

Dans le cas d'un ion moléculaire de forme régulière, on a 2 types d'atomes, ceux de rang pair et ceux de rang impair. On peut alors poser a priori :

$$\begin{cases} n_{\nu\alpha} = \frac{1}{2} + (-1)^{\nu}\delta \\ n_{\nu\beta} = \frac{1}{2} - (-1)^{\nu}\delta \quad . \end{cases} \tag{V.4}$$

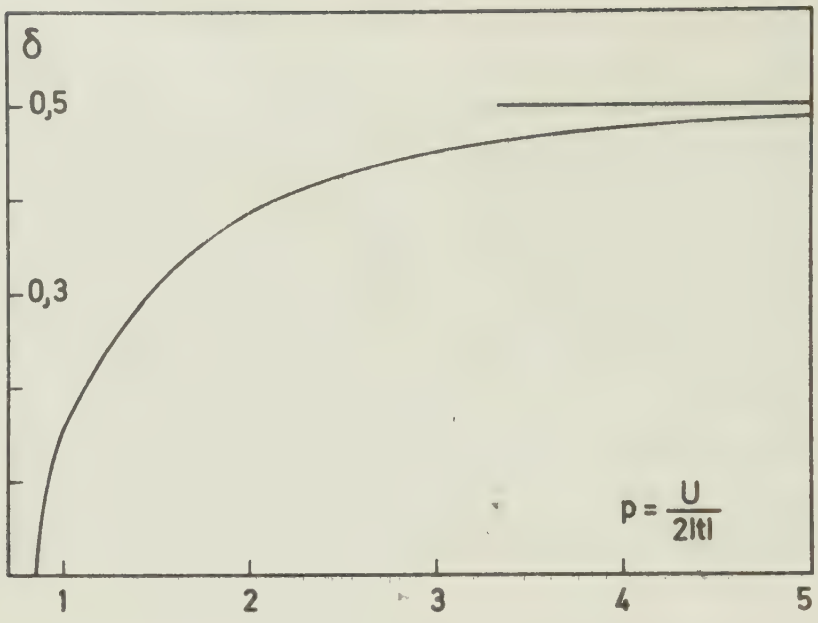


Figure V-3 : Variation de la charge par atome en fonction de $p = U/2|t|$ pour l'ion X_{18}^{+} (chaîne fermée) (calcul Hartree-Fock).

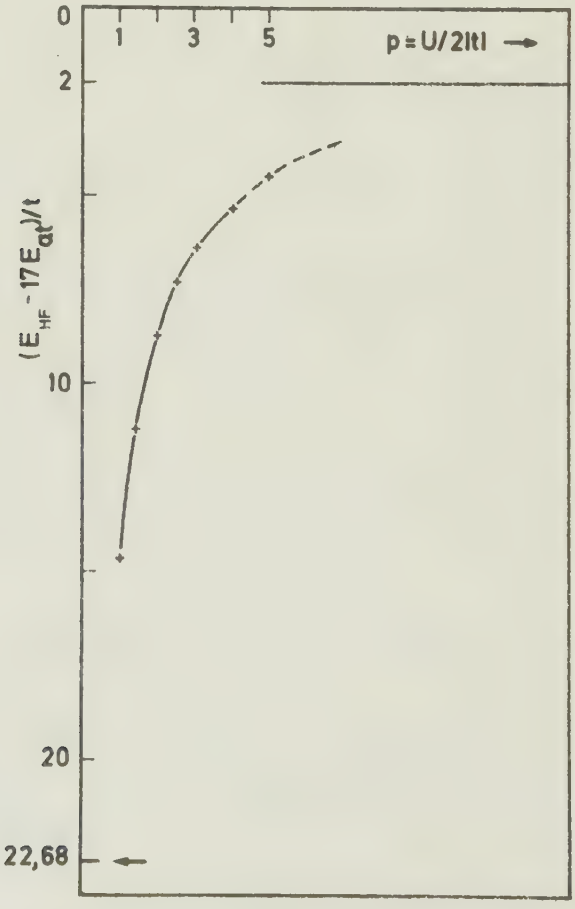


Figure V-4 : Energie Hartree-Fock de l'ion X_{18}^{+} (chaîne fermée) en fonction de $p = U/2|t|$; U énergie intra-atomique de corrélation, t intégrale de transfert entre sites.

En introduisant ces valeurs dans (V.3), on obtient 2 hamiltoniens à un électron couplés, dont il est aisé d'obtenir les valeurs et vecteurs propres. A partir de ces derniers, on calcule les charges centrées sur les sites que sont des fonctions de δ et doivent s'identifier aux valeurs données dans l'expression (V.4). Ceci permet de fixer δ de manière self-consistente*. On peut aussi construire une fonction d'onde Ψ_{HF} pour l'ensemble des électrons de l'ion sous forme déterminantale et calculer l'énergie

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle$$

en reprenant pour H l'expression (V.1).

Les résultats sont portés sur les figures V-3 et V-4 pour δ et E_{HF} en fonction de la variable $p = U/2|t|$. Nous voyons que pour $p \gtrsim 2$, on a $\delta \gtrsim 0{,}4$, ce qui signifie que l'arrangement est pratiquement antiferromagnétique. On constate aussi que la courbe donnant E_{HF} tend rapidement vers la limite antiferromagnétique à $U \infty$ puisque pour $p = 0$:

$$(E_{HF} - 17\, E_{at})/t = 22{,}68$$

et que pour $p \sim 3$, on a déjà :

$$(E_{HF} - 17\, E_{at})/t \simeq 6 .$$

V.2.5. Calcul de susceptibilités magnétiques

La susceptibilité magnétique d'amas d'atomes est un problème qui a déjà été examiné dans le cas $U = 0$[7,8]. La conclusion générale qui s'en dégage est que la susceptibilité a un comportement

---

*La condition de self-consistence, exactement satisfaite pour une molécule neutre, ne peut être en fait que partiellement remplie dans le cas d'un ion X_{2N}^{+} puisque le nombre total d'électrons donné par (V.4) est 2N au lieu de 2N-1. Néanmoins, on peut montrer que l'écart à la self-consistence est faible, surtout pour N grand.

de type Curie (en 1/T) à basse température quand le nombre d'atomes est impair, et qu'au contraire, elle tend vers zéro avec T quand le nombre d'atomes est pair. Il existe aussi une étude du cas $U \neq 0$ pour une chaîne fermée à nombre pair d'atomes[9] ainsi qu'un calcul pour diverses valeurs de $U/|t|$[10] qui souligne bien que la différence progressive du comportement de la susceptibilité pour $T \to 0$ entre agrégats pairs et impairs de quelques atomes, est fortement liée à la valeur du rapport $U/|t|$.

Nous allons voir que nos résultats relatifs à des ions dans le cas où $U = \infty$, permettent d'obtenir pour la susceptibilité des résultats qui diffèrent beaucoup du cas $U = 0$, mais se situent bien dans la limite de ceux de Shiba et Pincus[10].

La susceptibilité χ s'obtient à partir de la fonction de partition Z par :

$$\chi = k_B T \left(\frac{\partial^2}{\partial H^2} \text{Log } Z\right)_{H=0} \tag{V.5}$$

avec :

$$Z = \prod_{n=-\infty}^{n=+\infty} \left(1 + \exp - \frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right) \tag{V.6}$$

Dans cette formule, ε_n est le spectre de niveaux en présence du champ magnétique qui lève la dégénérescence en spin S_z :

$$\varepsilon_n = \varepsilon_{n,o} + S_z \mu_B g H \tag{V.7}$$

où μ_B représente le magnéton de Bohr et g le facteur gyromagnétique.

Dans l'expression de χ, les termes obtenus avec $\varepsilon_{n,O} \neq 0$ seront en $\exp(-\varepsilon_n/k_B T)$, donc tendant vers zéro avec T. Par contre, lorsque $\varepsilon_{n,O} = 0$, le terme prépondérant est en 1/T (susceptibilité de type Curie). Cette situation se présente chaque fois que l'état fondamental est dégénéré.

Notre calcul montre donc qu'il va y avoir une différence importante dans les susceptibilités obtenues avec $U = 0$ et $U = \infty$. Examinons par exemple le cas de X_3^+.

- Pour U = 0, il n'y a pas dégénérescence de l'état fondamental, donc $\chi \to 0$, quand $T \to 0$;

- Pour U = ∞, il y a dégénérescence de l'état fondamental, $S_z = 0, \pm 1$, donc $\chi \to \infty$ quand $T \to 0$, plus précisément :

$$\lim_{T \to 0} \chi = \frac{5}{4} \frac{\mu_B^2 g^2}{k_B T} \qquad (V.8)$$

Les différences seront aussi nettes pour les ions positifs à couche complète, donc à nombre impair d'atomes, qui ont pour U = 0 un état fondamental non dégénéré, et pour U = ∞ un état fondamental ferromagnétique.

Il y a aussi un comportement distinct pour les susceptibilités des agglomérats à nombre pair d'atomes qui sont magnétiques[9] pour U = 0. On aura cependant encore une différence car le degré de dégénérescence est beaucoup plus important pour U = ∞.

V.2.6. Conclusion de l'étude U = ∞

Nous avons développé une extension aux petits amas d'une méthode valable pour les grandes valeurs de l'énergie intra-atomique de corrélation U et utilisée jusqu'alors pour les solides. Nous avons aussi vérifié que l'énergie fondamentale obtenue dans ce calcul constitue bien une limite raisonnable aux valeurs de l'énergie de cohésion de ces petits paquets d'atomes calculées pour les faibles valeurs de U dans l'approximation Hartree-Fock.

Pour de petits amas de métaux de transition 3d, il est possible que la limite U infini soit plus physique qu'il ne paraît à première vue. En effet, les énergies d'interaction coulombienne sont certainement plus importantes que dans les métaux massifs où les corrélations et les effets d'écran s-d réduisent la valeur de U à 1 ou 2 eV.

Remarquons aussi qu'en passant de la valeur U = 0 à U ∞, le fait, valable dans l'approximation de Hückel, que les ions X_n^+ de

forme polygonale et de nombre d'atomes N impair ont une plus grande stabilité[11] disparaît. En effet, lorsque U est infini, l'énergie est exactement, quel que soit N :

$$(N - 1) E_{at} + 2 t$$

pour une chaîne fermée. Ceci pourrait être un effet physique observable.

Enfin, le comportement expérimental des susceptibilités de ces divers types d'ions quand $T \to 0$ pourrait aussi donner des indications intéressantes sur l'importance du terme U.

V.3. METHODE DES DEVELOPPEMENTS EN MOMENTS

Nous avons pu constater, lorsque l'énergie de corrélation U peut être considérée comme nulle, que la méthode de Hückel était très utile dans la description de petits amas métalliques. Il est donc intéressant d'examiner s'il existe une approximation à cette méthode qui permettrait de simplifier le calcul pour envisager l'étude de plus gros amas. La méthode des moments remplit ces conditions et permet en particulier d'approcher les résultats de la méthode de Hückel avec une précision contrôlable.

Nous allons essayer tout d'abord d'évaluer les performances de la méthode des moments. Puis nous appliquerons cette technique au cas U infini traité précédemment pour tenter de retrouver les résultats du paragraphe V.2.

V.3.1. Présentation de la méthode

Cette méthode est très utilisée en Physique des solides et l'on peut en trouver un exposé dans de nombreux travaux[12,13,14]. Il est très rare que l'on sache obtenir une expression analytique

des moments de la densité d'états à tous les ordres ; le procédé utilisé est donc de calculer les moments jusqu'à l'ordre le plus élevé possible, puis d'en déduire une densité d'états approchée $n_{ap}(E)$. On peut, dans cette dernière phase, faire en sorte que la densité d'états approchée soit une fonction continue[12] ; on peut aussi l'exprimer sous formé d'une fonction discontinue[15], ou même d'une somme de fonctions δ du type :

(V.9) $$n_{ap}(E) = \sum_i \omega_i \delta(E - E_i)$$

(dans cette section, les notations sont différentes de celles des chapitres précédents : en effet, les moments étant traditionnellement désignés par la lettre μ, nous affecterons l'indice i aux fonctions d'onde). Pour des agrégats d'atomes dont le nombre de niveaux est petit, c'est évidemment avec cette dernière expression (V.9) que l'on devra travailler.

Supposons que l'on ait une base complète de fonctions ϕ_i ; les moments de la densité d'états exacte, n(E), sont définis, rappelons-le, par :

(V.10) $$\mu_n = \int n(E)(E - E_o)^n \, dE$$

où E_o est une énergie origine. Si l'on remplace dans (V.10) n(E) par l'expression :

(V.11) $$n(E) = \text{Trace } \delta(E-H) = \sum_i \langle \phi_i | \delta(E-H) | \phi_i \rangle$$

on obtient :

(V.12') $$\mu_n = \sum_i \langle \phi_i | (H - E_o)^n | \phi_i \rangle$$

expression qui, compte tenu de la relation de fermeture :

$$\sum_j |\phi_j\rangle\langle\phi_j| = 1 \ ,$$

se met sous la forme :

(V.12) $$\mu_n = \underbrace{\sum_{ik\ell..v}}_{n \text{ termes}} \langle\phi_i|H-E_o|\phi_k\rangle\langle\phi_k|H-E_o|\phi_\ell\rangle\ldots|\phi_v\rangle\langle\phi_v|H-E_o|\phi_i\rangle$$

Après ces formules générales, revenons à l'utilisation concrète des moments. Si, dans la formule (V.10), on introduit (V.9), on voit que la relation entre μ_n et les (ω_i,E_i) est du type :

(V.13) $$\mu_n = \sum_{i\leq P} \omega_i \, (E_i - E_o)^n$$

où ω_i est le poids du niveau E_i dans la densité d'états. La limite P indique que l'on connaît 2P moments et qu'il y a 2P relations du type (V.13) qui permettent de déterminer P couples (ω_i,E_i).

Prenons l'exemple précis d'un agglomérat de N atomes sur lesquels sont centrés N orbitales de type s, c'est-à-dire d'un système décrit par l'hamiltonien (II.1). Les niveaux d'énergie seront intégralement connus si 2N moments (P=N) le sont (dans le cas où certains niveaux sont dégénérés, un nombre inférieur de moments suffit pour déterminer exactement les niveaux d'énergie). Si l'on connaît seulement un nombre de moments inférieur, on pourra toujours utiliser un système d'équations du type (V.13), mais on n'aura qu'une densité d'états approchée (caractérisée par des poids ω_i non entiers). Avant de voir quel crédit accorder à cette dernière, examinons rapidement la méthode de calcul utilisée pour résoudre le système (V.13).

V.3.2. Détermination des énergies E_i et des poids ω_i à partir des moments

La technique qui permet de remonter des μ_n aux (ω_i,E_i) a été décrite par exemple par Gaspard[15]. Résumons en ici les divers stades :

i - On fixe d'abord un ensemble de coefficients S_i (i = 0,..., P), solutions du système de dimensions P×P :

(V.14) $$\sum_{i=0}^{P} (-1)^i \mu_{i+k} S_{P-i} = 0 \quad , \quad k = 0,\ldots,P-1$$

où l'on a posé $S_o = 1$.

ii - A l'aide des S_i, on détermine les $\varepsilon_i = E_i - E_o$ qui sont les racines du polynôme :

$$Q(\varepsilon) = \sum_{i=0}^{P} (-1)^i S_i \varepsilon^{P-i} \qquad (V.15)$$

iii - Il reste ensuite à déterminer les poids ω_i, ce que l'on fait en utilisant le système linéaire (V.13).

Un programme de détermination des (ω_i, E_i) a été établi à partir de ces différentes opérations.

V.3.3. Utilisation de la méthode des moments pour la détermination de la géométrie la plus stable d'un amas

Nous allons examiner ici un problème propre à la physique des gros amas, à savoir la comparaison entre les stabilités des symétries cubique ou icosaédrique pour des agglomérats de 13, 19 et 55 atomes dont les formes sont représentées dans la référence [16] (Hoare et Pal).

Comme nous l'avons vu plus haut, la méthode des moments permet d'obtenir un spectre de niveaux approché. Nous analyserons trois paramètres issus de ce spectre : l'énergie de cohésion D (dans le cas d'une fonction d'onde s et d'un électron par atome), la position du niveau fondamental E_1 et celle du premier niveau excité E_2 et nous examinerons plus particulièrement avec quelle rapidité, ces grandeurs tendent vers leur limite Hückel. L'intérêt de ces deux derniers paramètres a déjà été mis en évidence dans la première partie de ce chapitre (§ V.2.) lors de létude d'agglomérats ferromagnétiques.

Les résultats sont présentés dans les tableaux T.V.3 à 5 que nous allons commenter.

V.3.3.1. Energie de cohésion

Pour les molécules de 13 et 19 atomes, on voit qu'il faut pousser les calculs jusqu'à un ordre en moments assez élevé pour avoir le bon classement des stabilités. En effet, 10 moments sont nécessaires dans le premier cas et 18 dans le deuxième. Par contre pour les molécules de 55 atomes, on voit que dès l'ordre 8, on obtient le classement correct. Signalons cependant que le cas des molécules de 55 atomes se montre ici plus favorable à cause de la haute symétrie des formes choisies, donc des nombreuses dégénérescences qui diminuent d'autant le nombre total de moments à connaître pour obtenir exactement les niveaux d'énergie Hückel.

On est donc ici dans un cas où la méthode des moments permet d'économiser du temps de calcul à la machine. En effet, le calcul des moments et la recherche des $(\varepsilon_i, \omega_i)$ jusqu'à l'ordre 12* pour 55 atomes demande 6,03 secondes (icosaèdre) et 6,23 secondes (cuboctaèdre) au lieu de 9,88 secondes et 9,02 secondes respectivement, pour la diagonalisation de la matrice de Hückel. Le gain de temps est donc notable.

V.3.3.2. Niveau fondamental et premier niveau excité

Pour tous les types de molécules étudiés, la rapidité de la convergence vers la "limite Hückel" exacte est assez grande (voir tableaux T.V.3 à 5). Le niveau fondamental E_1 est atteint avec une précision meilleure que 10^{-3} dès l'ordre 8 pour les 3 molécules de 13 atomes, l'ordre 10 pour les 2 molécules de 19 atomes et l'ordre 12 pour les deux molécules de 55 atomes. A ces mêmes ordres, l'erreur sur le premier niveau excité E_2 est inférieure à 10^{-1} pour 13 atomes, de l'ordre de 10^{-1} pour 19 atomes et de 10^{-2} pour 55 atomes.

---

*On doit en effet s'assurer qu'on a bien atteint le classement limite des stabilités en prenant comme critère que le même classement apparaît par exemple à 3 ordres d'approximation successifs. On arrive ainsi à 12 moments pour les amas de 55 atomes.

13 atomes	Ordre en moments 2P	Icosaèdre centré	Cuboctaèdre	"HCP unit cell"	Ordre par rapport au calcul Hückel
D	4	-17,170155	-17,829779	-17,829779	-
	6	-23,022483	-24,651158	-25,129856	-
	8	-21,808941	-24,000 (exacte)	-21,441048	-
	10	-21,960412 (exacte)	-24,000	-22,493394	+
valeur Hückel		-21,9604116 (5 racines distinctes)	-24,000 (4 racines distinctes)	-22,628541 (8 racin. dist.)	+
E_1	4	4,892210	4,038188	4,038188	
	6	6,607018	5,856031	5,750772	
	8	6,771850	6,000	5,996369	
	10	6,772002	6,000	5,999939	
valeur Hückel		6,772002	6,000	6,000	
E_2	4	—	—	—	
	6	1,559667	1,286724	1,031312	
	8	2,233541	2,000	1,998061	
	10	2,236068	2,000	2,055199	
valeur Hückel		2,236068	2,000	2,086130	

Tableau T.V.3 : Méthode des moments. Molécules de 13 atomes.
Comparaison de l'énergie électronique obtenue avec 2P moments (2P = 4 à 10) au résultat Hückel (unités $|\beta|$). Les signes + et - de la colonne de droite indiquent à partir de quelle valeur de 2P on retrouve le classement des stabilités des 3 amas donné par le calcul Hückel. E_1 et E_2: niveau fondamental et premier niveau excité (unités β) comparés aux valeurs Hückel.
Du fait de la symétrie des formes (réf. 16), les 3 agrégats ont respectivement 5, 4 et 8 racines distinctes sur 13 valeurs (dégénérescence).

19 atomes	Ordre en moments 2P	"Double icosaèdre"	Octaèdre c.f.c.	Ordre par rapport au calcul Hückel
D	8	-35,5823074	-32,423859	+
	10	-34,215625	-36,550724	-
	12	-35,256696	-35,510750	-
	14	-36,188271	-35,996142	+
	16	-35,651470	-36,142570 (exacte)	-
	18	-36,436317	-36,142570 "	+
valeur Hückel		-36,281347 (13 rac. dist.)	-36,142570 (8 rac. distinct)	+
E_1	8	7,576314 (δ_r : 9,5.10^{-3})	6,860483 (δ_r : 6,4.10^{-3})	
	10	7,635293 (≈ 1,05.10^{-2})	6,898411 (≈ 9,5.10^{-5})	
	12	7,642361 (≈ 4,1.10^{-4})	6,898969	
	14	7,642621 (≈ 3.10^{-5})	6,898979	
	16	7,642623	6,898980	
	18	7,642623	6,898980	
valeur Hückel		7,642623	6,898980	
E_2	8	3,366476	2,930907	
	10	4,066842 (δ_r : 11.10^{-2})	3,219641 (δ_r : 5,5.10^{-3})	
	12	4,461757 (≈ 1,4.10^{-3})	3,234932	
	14	4,514667 (≈ 3,5.10^{-4})	3,236045	
	16	4,515956	3,236068	
	18	4,516045	3,236068	
valeur Hückel		4,516046	3,236068	

Tableau T.V.4. : Même calcul que dans T.V.3, mais pour 19 atomes ($8 \leq 2P \leq 18$). Pour E_1 et E_2, on donne l'erreur relative δ_r pour diverses valeurs de 2P.

55 atomes	Ordre en moments 2P	Icosaèdre	Cuboctaèdre	Ordre par rapport au calcul Hückel
D	4	-89,657298	-89,186327	+
	6	-125,450402	-128,214143	-
	8	-106,217105	-105,737979	+
	10	-107,256839 (δ_r:9.10^2)	-107,191943 (δ_r:6?.10$^?$)	+
	12	-117,259530 (=5,6.10^3) (6,03 Å)	-114,474075 (=3?.10^3) (6,23 Å)	+
valeur Hückel		-117,915146 (9,88 Å)	-114,866617 (9,02 Å)	+
E_1	4	5,219876	4,843792	
	6	7,574369	7,292476	
	8	8,717012	8,386209	
	10	9,167665	8,827090	
	12	9,291053 (δ_r:1,06.10^3)	8,909719 (δ_r:9,8.10^4)	
valeur Hückel		9,300641	8,9184096	
E_2	4	—	—	
	6	1,653512	1,493614	
	8	4,309977	4,185968	
	10	5,806978	5,707298	
	12	6,500588 (δ_r:1,6.10^2)	6,169369 (δ_r:1,9.10^2)	
valeur Hückel		6,605647	6,287483	

Tableau T.V.5. : Même calcul que dans T.V.3., mais pour 55 atomes ($4 \leqq 2P \leqq 12$). On donne l'erreur relative δ_r pour l'énergie électronique totale D, E_1 et E_2. On indique également le temps en secondes mis par les 2 méthodes, Hückel et moments.

Ordre en moments: 2P → / N atomes ↓	2N (Hückel)		2N-2		2N-4		2N-6		2N-8	
	$D_e(N)$	Δ_{eN}	$D_e(N)$	Δ_{eN}	$D_e(N)$	Δ_{eN}	$D_e(N)$	Δ_{eN}	$D_e(N)$	Δ_{eN}
3	-2,828	—	-3,464	—	—	—	—	—	—	—
4	-4,472	-1,644	-3,928	-0,464	-4,899	—	—	—	—	—
5	-5,464	-0,992	-5,798	-1,870	-5,060	-0,161	-6,325	—	—	—
6	-6,988	-1,524	-6,668	-0,870	-7,113	-2,063	-6,202	+0,123	-7,746	—
7	-8,055	-1,067	-8,286	-1,618	-7,889	-0,776	-8,423	-2,221	-7,349	+0,398
8	-9,517	-1,463	-9,291	-1,005	-9,578	-1,689	-9,115	-0,691	-9,732	-2,384
9	-10,627	-1,110	-10,805	-1,514	-10,537	-0,960	-10,868	-1,753	-10,342	-0,610
10	-12,052	-1,425	—	—	-12,089	-1,552	-11,786	-0,918	-12,157	-1,815
Ordre par rapport aux alternances Hückel	+		−		+		−		+	

Tableau T.V.6 : Evolution des Δ_{eN} (unités $|\beta|$) pour les molécules linéaires de N atomes en fonction du nombre 2P de moments utilisé.
Comparaison aux alternances données par la méthode de Hückel (2P=2N) (molécules neutres de N pair favorisées : valeurs soulignées). Le signe - de la dernière ligne indique qu'on ne trouve pas les bonnes alternances dans le cas considéré.

En conclusion, l'utilisation de la méthode des moments apparaît comme intéressante pour la recherche des niveaux les plus stables (surtout du niveau fondamental) et ceci dès que l'on étudie des amas de plus d'une dizaine d'atomes. En ce qui concerne la stabilité, la méthode apporte un gain de temps appréciable dans le domaine des plus gros agglomérats ($\gtrsim$ 50 atomes) de haute symétrie.

Cette méthode peut donc être étendue à l'examen d'amas de quelques centaines d'atomes où il existe des résultats expérimentaux[17] et où la recherche des géométries les plus stables a déjà été faite dans l'hypothèse où les atomes interagissent par des potentiels de type Van der Waals[16,18].

V.3.4. Utilisation de la méthode des moments pour la détermination de l'évolution avec le nombre d'atomes, de l'énergie de cohésion

Partant du même principe, nous avons cherché jusqu'à quel ordre en moments, il convenait de poursuivre les calculs pour voir apparaître les alternances (chapitre II) de l'énergie de cohésion. Les résultats relatifs aux molécules linéaires sont récapitulés dans le tableau T.V.6.

Nous voyons qu'il faut pratiquement aller jusqu'à la connaissance complète du spectre ($P \sim N$) pour retrouver cet effet. On est ici en présence d'une propriété où la méthode des moments est visiblement mal adaptée. Cela n'est pas étonnant car l'examen des résultats dans l'approximation de Hückel montre que la position du dernier niveau occupé joue un rôle déterminant dans les alternances qui sont dues, comme on l'a vu au chapitre II, principalement à un effet de spin. Or, on sait que la méthode des moments donne mal des détails du spectre. Il faudrait donc affiner la méthode pour déterminer avec précision le dernier niveau occupé.

V.3.5. Application de la méthode des moments aux calculs d'énergie électronique dans le cas U ∿ ∞

V.3.5.1. Principe du calcul

Nous nous replaçons à présent dans le cas limite U = ∞. Le système de N atomes et N-1 électrons est décrit par un hamiltonien du type (V.1). Le problème consiste encore, comme dans les paragraphes précédents, à calculer la densité d'états d'un système connaissant une base complète, celle des $N.2^{N-1}$ fonctions d'onde (V.2 que nous écrivons ici :

$$|i,I\rangle = c^{+}_{1\sigma_1} c^{+}_{2\sigma_2} \ldots c^{+}_{i-1,\sigma_{i-1}} c^{+}_{i+1,\sigma_{i+1}} \ldots c^{+}_{N-1,\sigma_{N-1}} |0\rangle \qquad (V.2')$$

où I désigne comme ci-dessus l'une des 2^{N-1} configurations possibles de spin.

La méthode des moments représente un moyen commode d'arriver à des solutions approchées, ou même, si l'on poursuit les calculs assez loin, exactes. Nous allons l'appliquer ici aux quatre ions du § V.2. (figure V-2) et voir ainsi comment on peut retrouver les résultats exposés plus haut (§ V.2.).

La particularité des calculs à effectuer réside dans la détermination des moments. La formule à utiliser, déduite de (V.12 sera ici :

$$\mu_n = \underbrace{\sum_{i,I;\ell,L;\ldots;v,V;}}_{n \text{ termes}} \langle i,I|H-E_o|\ell,L\rangle\langle\ell,L|\ldots.|v,V\rangle\langle v,V|H-E_o|i,I\rangle \qquad (V.16)$$

C'est le nombre total de chemins partant d'une configuration et revenant à la *même configuration*, après n sauts, les sauts étant caractérisés par l'élément de matrice :

$$\langle i,I|H - E_o|j,J\rangle = T_{ij}\delta_{\sigma_i\sigma_j}(1 - \delta_{ij}) \qquad (V.17)$$

On voit que contrairement aux calculs précédents, on devra vérifie que les fonctions d'onde de départ et d'arrivée présentent non

seulement un trou sur le même site, mais aussi la même configuration de spin pour les autres sites.

Le problème à résoudre est de déterminer les niveaux d'énergie des ions dans les différents états de spin (S,S_z) possibles. On voit immédiatement que pour calculer les valeurs propres correspondant à une valeur $S_z = s$ donnée, il suffira, dans le calcul de la trace (V.16), de ne considérer que les kets présentant ce S_z total. Nous noterons cette base $|i,I,s\rangle$.

Malheureusement, les calculs avec cette base donnent tous les niveaux de spin total $S \geq s$. Pour sélectionner les diverses valeurs propres suivant les valeurs de S, on peut alors faire le calcul des moments en prenant selon la formule (V.12'), la trace de $(H-E_o)^n$ sur les fonctions $|i,s,S\rangle$, fonctions propres de S^2.

V.3.5.2. Résultats pour les diverses valeurs de S

V.3.5.2.1. *Etat ferromagnétique (S maximum)*

Pour faire le calcul dans ce cas, la solution la plus simple consiste à prendre les configurations à $s = S_z$ maximum. La base des $|i,I,s\rangle$ n'est alors composée que d'une seule fonction par site; on est donc ramené au calcul dans l'approximation de Hückel. L'énergie totale de l'ion sera en particulier donnée, comme nous l'avons vu en V.2.2.1., par le niveau Hückel le plus stable (tableau T.V.1)

V.3.5.2.2. *Etats avec S = 1/2*

Désignons par R_n le nombre de chemins retraçables et B_n le nombre de chemins avec boucle du cas précédent ($\mu_n = R_n + B_n$) ; les moments ν_n du cas S = 1/2 seront alors donnés par :

(V.18) $$\nu_n = R_n + \alpha_n B_n$$

où α_n est un coefficient. Après calcul, on obtient :

(V.19) X_3^+ $$\nu_n = R_n - B_n$$

(V.20) $\quad X_4^+ \qquad \nu_n = R_n - \frac{1}{2} B_n$

(V.21) $\quad M_4^+ \qquad \nu_n = R_n$

(V.22) $\quad X_6^+ \qquad \begin{cases} \nu_n = R_n \qquad 0 \leq n \leq 59, \quad n \neq 30 \\ \nu_{30} = \mu_{30} = R_{30} + B_{30} \end{cases}$

Pour X_4^+, il suffit de calculer les moments jusqu'à ν_7, car les quatre niveaux sont dégénérés ; par contre, pour M_4^+, il faut aller jusqu'à ν_{15}.

Le cas de X_6^+ nécessite ici encore certains commentaires. Lorsque le trou parcourt la boucle, on ne retombe sur la configuration de départ qu'après 5 tours complets ; cela justifie les formules (V.22). Les moments obtenus sont donc exactement les "moments Hückel" μ_n d'une chaîne fermée de 30 atomes, de même que les niveaux d'énergie, c'est-à-dire que l'on retrouve exactement les résultats du § V.2.

On peut d'ailleurs parvenir à ce résultat d'une autre manière en diagonalisant directement la matrice 60×60 :

(V.23) $$\langle i,I,s = \tfrac{1}{2} | H - E_o | j,J,s = \tfrac{1}{2} \rangle \quad .$$

Cette dernière se décompose en deux sous-matrices 30 30 qui ont chacune la structure suivante :

$$\begin{vmatrix} 0 & t & & & & t \\ t & 0 & t & & & \\ & t & 0 & t & & \\ & & t & 0 & \ddots & \\ & & & \ddots & \ddots & \ddots \\ t & & & & \ddots & \end{vmatrix}$$

ce qui traduit le fait que si l'on part d'un ket $|i,I,s=\frac{1}{2}\rangle$ donné et que l'on passe à un autre $|j,J,s=\frac{1}{2}\rangle$ tel que l'élément de matric

(V.23) soit non nul, et ainsi de suite sans revenir en arrière (sur un ket déjà employé), on rencontre 30 des 60 kets. Les 30 autres sont générés par la même opération en partant d'un ket non encore rencontré.

On obtient donc comme valeurs propres correspondant à $S_z = 1/2$, deux fois les trente valeurs :

(V.24) $$\varepsilon_n = 2\,t\cos\frac{2n\pi}{30}, \quad n = 0, \pm1, \pm2, \ldots, \pm14, 15 .$$

Il faut encore diviser ces 60 valeurs en 3 parties, à savoir : 30 correspondant à S = 1/2, 24 à S = 3/2 et 6 à S = 5/2. Pour cela, une méthode consiste à faire agir S^2 sur les vecteurs propres et de voir ainsi à quelle valeur propre ils correspondent. On retrouve bien le résultat précédent, avec :

$n = 0, \pm5, \pm10, 15 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots S = 5/2$

$n = \pm1, \pm2, .., \pm4, \pm6, .., \pm9, \pm11, .., \pm14 \ldots S = 3/2$

$n = 0, \pm1, \pm2, \ldots., \pm14, 15 \ldots\ldots\ldots\ldots S = 1/2 .$

V.3.5.2.3. *Etats paramagnétiques*

On suppose ici que sur un site, les deux directions de spin sont également probables. On ne s'attendra pas, sauf cas fortuit, à obtenir des poids entiers pour les niveaux d'énergie obtenus car, comme nous l'avons déjà remarqué au § V.2.2.3., on ne travaille plus sur une fonction propre de l'hamiltonien, mais sur un mélange de fonctions propres. Ainsi, dans le cas du triangle, la fonction paramagnétique (V.3) qui s'écrit :

(V.3') $$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[{}_{\uparrow}\overset{\circ}{\Delta}_{\uparrow} + {}_{\uparrow}\overset{\circ}{\Delta}_{\downarrow}\right]$$

s'écrit aussi :

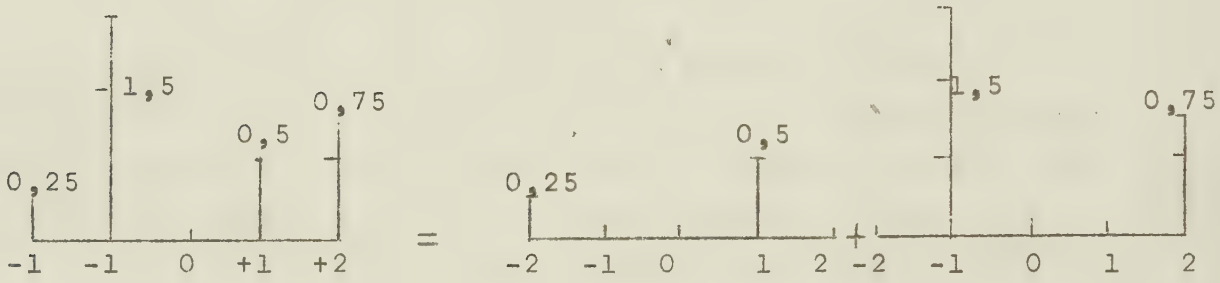
(V.25) $$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[|S_z=1,S=1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}(|S_z=0,S=1\rangle - |S_z=0,S=0\rangle)\right]$$

On calcule donc les moments Π_n d'une combinaison linéaire des deux

densités d'états $|S = 0\rangle$ et $|S = 1\rangle$, et en continuant les calculs jusqu'à l'ordre 8*, on obtient bien tous les niveaux S = 0 et S = 1 et le rapport des poids est bien :

$$\frac{1/4}{[(1/2)+ (1/4)]} = \frac{1}{3}$$

comme le montre le schéma suivant :



Densité para = S = 0 + 3 x (S = 1)

Densité d'états paramagnétiques : la densité totale est normalisée à 3 états (ion X_3^+).

Remarquons que si l'on ne poursuit les calculs que jusqu'à l'ordre 6, on obtient des poids entiers, mais ce résultat est fortuit.

Dans le calcul des moments π_n, les chemins avec boucle, pour $n < 2\mathcal{N}$ où $\mathcal{N}$ est le nombre d'atomes de la boucle, ne contribuent que si tous les spins sont alignés, c'est-à-dire avec la probabilité $2^{-(N-2)}$. On obtient ainsi pour les molécules X_N^+ étudiées :

$$\pi_n = R_n + \frac{B_n}{2^{N-2}} \quad \text{avec} \quad n < 2N \tag{V.26}$$

et pour M_4^+ :

$$\pi_n = R_n + \frac{B_n}{2} \quad \text{avec} \quad n < 8 \, . \tag{V.27}$$

---

*A l'ordre 6, le moment n'est pas donné par (V.26), mais par :

$$\pi_6 = R_6 + B_6 \, .$$

V.4. CONCLUSION DU CHAPITRE V

Il était intéressant de rechercher quels résultats peuvent être obtenus lorsqu'on applique aux petits agrégats d'atomes des techniques de calcul employées pour les solides car ces petits agglomérats constituent un état intermédiaire entre l'atome et le solide massif.

Dans ce chapitre, nous avons développé principalement deux méthodes de Physique des Solides. L'une s'applique lorsque l'énergie intra-atomique de corrélation U est très élevée. Les résultats présentés ici, bien que fractionnaires, montrent cependant que le terme U a une grande influence sur les propriétés des amas, en particulier dans la détermination de la géométrie la plus stable, ou dans le comportement de la susceptibilité magnétique quand T tend vers 0.

Dans la deuxième partie du chapitre, nous avons transposé la méthode des développements en moments de la densité d'états au cas des petits amas. Cette méthode, concurrentielle de la théorie de Hückel, apparaît comme mal adaptée pour fournir les détails du spectre de niveaux des petits amas, donc pour rendre compte des alternances. Mais par contre, elle se révèle d'autant plus précieuse, par suite d'une plus grande rapidité, pour calculer des valeurs approchées de l'énergie de cohésion de l'agrégat avec une précision donnée, que la taille de celui-ci est plus élevée (de l'ordre de 50 atomes ou plus). On peut donc penser l'appliquer avec profit pour comparer les stabilités relatives de divers types de très gros amas (100 à 500 atomes par exemple), fragments de réseaux cristallins obtenus par croissance régulière à partir de "germes" de structure c.f.c. ou icosaédrique par exemple.

o o
o

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'émission secondaire d'ions polyatomiques par des éléments conducteurs (groupes I à IV et certains alliages de ces éléments). Du fait que les éléments d'une même colonne du tableau périodique émettent des ions moléculaires de caractéristiques très voisines, nous avons pu les classer en deux groupes suivant que leurs ions moléculaires présentent dans leurs intensités d'émission $I(X_n^{+ \text{ ou } -})$ des alternances (groupe I,Cr,Al, groupe IV-B) ou non (groupe II, éléments de transition sauf Cr) avec la parité du nombre d'atomes n.

Il est en outre remarquable de constater la plupart du temps le très bon accord entre nos résultats expérimentaux et ceux d'autres techniques (sources à étincelles par exemple) qui se complètent d'ailleurs les uns les autres. Ceci permet donc de conclure que les propriétés manifestées par les spectres d'ions moléculaires en E.I.S. sont bien dues principalement aux agrégats eux-mêmes et dépendent beaucoup moins du solide massif dont ils proviennent ; il est probable en effet que les mécanismes d'émission des agrégats sont très différents dans les diverses techniques. Le solide n'intervient que pour modifier un peu les rapports d'intensités mesurés, mais non l'allure générale des courbes $I(X_n^{+ \text{ ou } -})$ en fonction de n (influence de la "dilution" dans un alliage par exemple).

Nous avons donc déduit des expériences la conclusion essentielle que dans la plupart des cas, l'émission secondaire des ions polyatomiques reflète très exactement la structure électronique des agrégats émis. Il en résulte les règles suivantes :

- les ions les plus abondants dans le spectre d'un élément sont les plus stables que ce soit le cas de séries régulières (ions positifs impairs des éléments I par exemple) ou le cas d'un ion isolé (Al_2^-) ;

- la stabilité d'un agrégat, quelle que soit sa charge, est en liaison directe avec la parité du nombre d'électrons

externes de cet agrégat, c'est-à-dire qu'un ion dont le "niveau de Fermi" est une couche fermée est plus stable qu'un ion dont le "niveau de Fermi" est une couche ouverte. Les éléments IV-B (semi-conducteurs) obéissent également à ces règles si l'on tient compte du fait que le "niveau de Fermi" se situe dans une bande de niveaux π dégénérés.

Ces règles sont valables même dans le cas d'ions hétéronucléaires dont l'étude expérimentale permet de détailler l'influence d'impuretés de structure électronique relativement complexe (Al,Cr) sur les propriétés électroniques d'agrégats dans lesquels elles sont inclues et par suite de mettre en évidence leur propre comportement atome par atome.

L'émission ionique secondaire se révèle donc comme un moyen précieux d'investigation dans l'étude des premières étapes de la formation de la liaison métallique ainsi que du rôle joué par les impuretés dans un alliage.

Les règles expérimentales que nous venons d'énoncer, reposent en fait sur une étude théorique de la structure électronique de ces amas d'atomes. C'est ainsi que nous avons pu relier les stabilités relatives des ions positifs à leurs énergies de liaison et celles des ions négatifs aux affinités électroniques des neutres correspondants.

Nos calculs ont été menés de manière générale à partir de diverses approximations de la méthode des orbitales moléculaires. Celle-ci s'est révélée extrêmement fructueuse pour interpréter les données expérimentales.

En particulier, l'approximation de Hückel est apparue très satisfaisante dans la plupart des cas pour expliquer très simplement les faits observés. Ce succès est assez surprenant surtout dans le cas des ions Cu_n^+ ou Ag_n^- car cette approximation est censée mal décrire les bandes larges telles que la bande 4s du cuivre ou 5s de l'argent. Quand on l'applique à des éléments tels que ceux du groupe IV-B (4 électrons de valence par atome), il est alors nécessaire de faire intervenir l'hybridation des orbitales s et p pour retrouver les propriétés observées sur les spectres. Par

ailleurs, l'approximation CNDO permet de préciser les calculs et de les particulariser pour un élément donné.

Toutefois, pour étudier un cas particulier tel que le pic d'émission de Al_2^-, il faut faire appel aux calculs ab-initio. On peut alors vérifier que le renforcement de l'émission de Al_2^- correspond effectivement à une remarquable stabilité de cet ion.

Dès lors, une des conclusions que l'on peut tirer de notre étude est que l'E.I.S. est une technique expérimentale qui semble en général assez précise pour servir en quelque sorte à "mesurer" la stabilité relative de petits agrégats.

Un certain nombre de points obscurs reste cependant à élucider.

Tout d'abord, il faudrait pouvoir faire intervenir des mécanismes d'émission des amas qui soient plus précis que ceux que nous avons rappelés pour faire la jonction entre leurs propriétés et celles du solide et des surfaces. En particulier, aucun mécanisme d'émission des ions négatifs n'a encore été développé.

Par ailleurs, nous ne disposons d'aucune information sur la géométrie des très petits amas. Il serait donc intéressant de pouvoir former ces agrégats en quantité suffisante pour entreprendre l'étude expérimentale de leurs formes et de leurs propriétés (par exemple, leurs susceptibilités magnétiques à basse température, ce qui permettrait de vérifier la différence de comportement signalé entre les amas pairs et impairs). Certaines études de ce type ont d'ailleurs déjà été menées par d'autres auteurs, mais sur des agrégats de plusieurs centaines d'atomes et par d'autres techniques que l'E.I.S. (par exemple RPE, RMN).

Les petits agrégats métalliques se situent dans une progression logique de l'atome au solide. C'est pourquoi certains auteurs ont déjà tenté d'extrapoler des propriétés des solides à partir de celles des agrégats de quelques atomes. Cette voie semble très prometteuse, surtout pour l'étude des propriétés des surfaces. Il est par ailleurs certain que les gros agrégats (100 à 500 atomes) peuvent constituer de bons modèles pour le solide massif. Mais l'étude théorique des stabilités de ces gros amas nécessite alors

d'autres techniques que la théorie des orbitales moléculaires qui devient beaucoup trop lourde. Nous avons vu que la méthode des moments utilisée pour cette catégorie d'amas peut rendre de grands services, notamment pour déterminer une densité d'états suffisamment correcte pour permettre l'étude des propriétés magnétiques, thermiques ou électriques et la comparaison au solide massif.

On peut donc espérer tirer de l'étude approfondie des petits agrégats d'atomes une meilleure connaissance des propriétés du solide ainsi que celles de la surface.

o o
o

APPENDICE I

CHAINES LINEAIRES

A.I.1. Calcul de l'énergie électronique des ions positifs

Les niveaux d'énergie d'une chaîne ouverte de n atomes peuvent s'écrire (en unités β) :

$$h_j = 2 \cos \pi \frac{j+1}{n+1} \quad \text{avec} \quad j = 0, 1, 2, \ldots, n-1$$

L'ion positif de n atomes a n-1 électrons. Nous allons calculer les énergies électroniques des ions de rang n = 2p, n-1 = 2p-1 et n+1 = 2p+1.

A.I.1.1. Ion de rang n = 2p

$$\epsilon_e^+(2p) = \beta \sum_{i=1}^{2p-1} h_j^+(i) = 2\beta \left[\sum_{j=0}^{p-2} 2 \cos \pi \frac{j+1}{2p+1} + \cos \frac{p\pi}{2p+1} \right]$$

Posons $k^+(2p) = \epsilon_e^+(2p)/2\beta$.

$$k^+(2p) = 2 \sum_{j=0}^{p-2} \cos \pi \frac{j+1}{2p+1} + \cos \frac{p\pi}{2p+1} \quad \text{(le dernier niveau a un seul électron)}$$

$$= \exp \frac{i\pi}{2p+1} \left[1 + \exp \frac{i\pi}{2p+1} + \ldots + \exp \frac{i\pi(p-2)}{2p+1} \right] + \text{c.c.} + \cos \frac{p\pi}{2p+1}$$

$$= \exp \frac{i\pi}{2p+1} \left[\frac{1 - \exp \frac{i\pi(p-1)}{2p+1}}{1 - \exp \frac{i\pi}{2p+1}} \right] + \exp\left(-\frac{i\pi}{2p+1}\right) \left[\frac{1 - \exp - \frac{i\pi(p-1)}{2p+1}}{1 - \exp\left(-\frac{i\pi}{2p+1}\right)} \right] + \cos \frac{p\pi}{2p+1}$$

En réduisant les deux premiers termes au même dénominateur, on arrive à :

$$k^+(2p) - \cos\frac{p\pi}{2p+1} = \frac{\cos\frac{\pi}{2p+1} - 1 + \cos\frac{\pi(p-1)}{2p+1} - \cos\frac{p\pi}{2p+1}}{1 - \cos\frac{\pi}{2p+1}}$$

Le regroupement des deux derniers cosinus du numérateur conduit à

$$k^+(2p) - \cos\frac{p\pi}{2p+1} = \frac{-2\sin^2\frac{\pi}{2(2p+1)} + 2\sin\frac{\pi}{2}\frac{(2p-1)}{2p+1}\sin\frac{\pi}{2(2p+1)}}{2\sin^2\frac{\pi}{2(2p+1)}}$$

$$= \left[-\sin\frac{\pi}{2(2p+1)} + \sin\frac{\pi}{2}\frac{2p-1}{2p+1}\right] \Big/ \sin\frac{\pi}{2(2p+1)}$$

Or $$\sin\frac{\pi}{2(2p+1)} - \sin\frac{\pi}{2}\frac{2p-1}{2p+1} = 2\sin\frac{\pi}{4}\left[\frac{1}{2p+1} - \frac{2p-1}{2p+1}\right] \times \cos\frac{\pi}{4}\left[\frac{1}{2p+1} + \frac{2p-1}{2p+1}\right]$$

$$= -2\sin\frac{\pi}{2}\frac{(p-1)}{(2p+1)}\cos\frac{p\pi}{2(2p+1)}$$

En décomposant $\sin\frac{\pi}{2}\frac{p-1}{2p+1}$, on obtient :

$$k^+(2p) - \cos\frac{p\pi}{2p+1} = \sin\frac{p\pi}{2p+1}\operatorname{cotg}\frac{\pi}{2(2p+1)} - \left[1 + \cos\frac{p\pi}{2p+1}\right]$$

Finalement, on arrive à :

(A.I.1) $$\underline{k^+(2p) = \sin\frac{p\pi}{2p+1}\operatorname{cotg}\frac{\pi}{2(2p+1)} - 1}$$

En remarquant que $\sin\frac{p\pi}{2p+1} = \cos\left[\frac{\pi}{2} - \frac{p\pi}{2p+1}\right] = \cos\frac{\pi}{4p+2}$, on trouve

$$k^+(2p) = \cos\frac{\pi}{4p+2}\operatorname{cotg}\frac{\pi}{4p+2} - 1$$

et pour l'énergie électronique de l'ion de rang 2p

(A.I.2.) $$\underline{\epsilon_e^+(2p) = 2\beta\left[\cos\frac{\pi}{4p+2}\operatorname{cotg}\frac{\pi}{4p+2} - 1\right]}$$

A.I.1.2. Ion de rang n-1 = 2p-1

Dans ce cas, tous les niveaux occupés sont complètement remplis.

$$\epsilon_e^+(2p-1) = 2\beta \sum_{j=0}^{p-2} 2 \cos \pi \frac{j+1}{2p} = 2\beta k^+(2p-1)$$

Les mêmes décompositions que dans le cas précédent conduisent à :

(A.I.3) $$k^+(2p-1) = \operatorname{cotg} \frac{\pi}{4p} - 1$$

$$\epsilon_e^+(2p-1) = 2\beta\left[\operatorname{cotg} \frac{\pi}{4p} - 1\right]$$

A.I.1.3. Ion de rang n+1 = 2p+1

$$\epsilon_e^+(2p+1) = 2\beta \sum_{j=0}^{p-1} 2 \cos \pi \frac{j+1}{2p+2}$$

(A.I.4) $$\text{d'où } k^+(2p+1) = \operatorname{cotg} \frac{\pi}{4p+4} - 1$$

(A.I.5) $$\text{et } \epsilon_e^+(2p+1) = 2\beta\left[\operatorname{cotg} \frac{\pi}{4p+4} - 1\right]$$

A.I.2. Existence des alternances dans les énergies électroniques des chaînes linéaires ouvertes

Nos comparaisons porteront sur les quantités positives k^+, donc sur les valeurs absolues des énergies électroniques ϵ_e^+.

Nous pourrons conclure à l'existence d'alternances impliquant une plus grande stabilité, donc une plus grande valeur de k^+ pour les ions positifs de rang impair si l'on trouve que :

(A.I.6) $$k^+(2p+1) - k^+(2p) > k^+(2p) - k^+(2p-1)$$

ainsi que :

(A.I.7) $$k^+(2p+2) - k^+(2p+1) < k^+(2p+1) - k^+(2p)$$

(Le calcul donne $k^+(2p+2) = \cos\frac{\pi}{4p+6}\,\mathrm{cotg}\,\frac{\pi}{4p+6} - 1$)

A.I.2.1. L'inégalité (A.I.6) conduit à vérifier que :

(A.I.6') $$\mathrm{cotg}\,\frac{\pi}{4p+4} - \mathrm{cotg}\,\frac{\pi}{4p+2}\cos\frac{\pi}{4p+2} >_? \mathrm{cotg}\,\frac{\pi}{4p+2}\cos\frac{\pi}{4p+2} - \mathrm{cotg}\,\frac{\pi}{4p}$$

Posons $4p+2 = x$ (avec $p \geq 1$, d'où $x \geq 6$) ; on a $4p = x-2$ et $4p+4 = x+2$, soit à comparer :

$$\mathrm{cotg}\,\frac{\pi}{x+2} - \mathrm{cotg}\,\frac{\pi}{x}\cos\frac{\pi}{x} >_? \mathrm{cotg}\,\frac{\pi}{x}\cos\frac{\pi}{x} - \mathrm{cotg}\,\frac{\pi}{x-2}$$

$$\frac{\cos\pi/(x+2)}{\sin\pi/(x+2)} - \frac{\cos^2\pi/x}{\sin\ \pi/x} >_? \frac{\cos^2\pi/x}{\sin\ \pi/x} - \frac{\cos\pi/(x-2)}{\sin\pi/(x-2)}$$

$$\frac{N_1}{D_1} = \frac{\cos\frac{\pi}{x+2}\sin\frac{\pi}{x} - \cos^2\frac{\pi}{x}\sin\frac{\pi}{x+2}}{\sin\frac{\pi}{x+2}\sin\frac{\pi}{x}} >_? \frac{\cos^2\frac{\pi}{x}\sin\frac{\pi}{x-2} - \sin\frac{\pi}{x}\cos\frac{\pi}{x-}}{\sin\frac{\pi}{x}\sin\frac{\pi}{x-2}} = \frac{N_2}{D_2}$$

Pour comparer les fractions N_1/D_1 et N_2/D_2, on peut essayer de déterminer si $N_1 > N_2$:

$$N_1 = \cos\frac{\pi}{x+2}\sin\frac{\pi}{x} - \cos^2\frac{\pi}{x}\sin\frac{\pi}{x+2} >_? \cos^2\frac{\pi}{x}\sin\frac{\pi}{x-2} - \sin\frac{\pi}{x}\cos\frac{\pi}{x-2} = $$

$$N_1' = \sin\frac{\pi}{x}\left[\cos\frac{\pi}{x+2} + \cos\frac{\pi}{x-2}\right] >_? \cos^2\frac{\pi}{x}\left[\sin\frac{\pi}{x-2} + \sin\frac{\pi}{x+2}\right] = N_2'$$

On peut encore transformer N_1' et N_2'.

$$N_1' = 2\sin\frac{\pi}{x}\cos\frac{\pi}{2}\left[\frac{1}{x+2} + \frac{1}{x-2}\right]\cos\frac{\pi}{2}\left[\frac{1}{x+2} - \frac{1}{x-2}\right]$$

$$= 2\sin\frac{\pi}{x}\cos\frac{\pi x}{x^2-4}\cos\frac{2\pi}{x^2-4}$$

De même : $$N_2' = 2\cos^2\frac{\pi}{x}\sin\frac{\pi x}{x^2-4}\cos\frac{2\pi}{x^2-4}$$

Après simplification, il reste à comparer :

$$\sin\frac{\pi}{x}\cos\frac{\pi x}{x^2-4} \gtrless ? \cos^2\frac{\pi}{x}\sin\frac{\pi x}{x^2-4}$$

ou en tenant compte des dénominateurs D_1 et D_2 :

$$B_1 = \sin\frac{\pi}{x}\sin\frac{\pi}{x-2}\cos\frac{\pi x}{x^2-4} \gtrless ? \cos^2\frac{\pi}{x}\sin\frac{\pi}{x+2}\sin\frac{\pi x}{x^2-4} = B_2$$

Comme $x+2 > x$, $\frac{\pi}{x+2} < \frac{\pi}{x}$, d'où $\sin\frac{\pi}{x} > \sin\frac{\pi}{x+2}$

Nous devons alors comparer

$$C_1 = \sin\frac{\pi}{x-2}\cos\frac{\pi x}{x^2-4} \gtrless ? \cos^2\frac{\pi}{x}\sin\frac{\pi x}{x^2-4} = C_2$$

On peut écrire : $C_1 = \frac{1}{2}\sin\left[\frac{2\pi(x+1)}{x^2-4} + \sin\frac{2\pi}{x^2-4}\right]$

De même, $C_2 = \frac{1}{2}\cos\frac{\pi}{x}\left[\sin\frac{2\pi(x^2-2)}{x(x^2-4)} + \sin\frac{4\pi}{x(x^2-4)}\right]$

Pour comparer C_1 et C_2, on compare les arguments (tous compris entre 0 et $\pi/2$). On arrive à

$$\frac{2\pi(x+1)}{x^2-4} > \frac{2\pi(x^2-2)}{x(x^2-4)} \text{ car } x(x+1) > x^2-2 \quad (x \geq 6, \text{ donc } x > 0)$$

et on obtient alors la même relation entre les sinus correspondants. De même, on a

$$\frac{2\pi}{x^2-4} > \frac{4\pi}{x(x^2-4)} \text{ (en effet } 1 > \frac{2}{x} \text{ car } x \geq 6\text{). D'où, } \sin\frac{2\pi}{x^2-4} > \sin\frac{4\pi}{x(x^2-4)}$$

Par suite : $\sin\frac{2\pi(x+1)}{x^2-4} + \sin\frac{2\pi}{x^2-4} > \sin\frac{2\pi(x^2-2)}{x(x^2-4)} + \sin\frac{4\pi}{x(x^2-4)}$

et a fortiori puisque $\cos(\pi/x) < 1$, $C_1 > C_2$.

Donc toutes les relations précédentes sont vérifiées. Par conséquent, il en résulte que la relation (A.I.6') ou (A.I.6) est vérifiée. Nous avons donc montré que le gain d'énergie dans le passage de l'ion positif de rang pair à celui de rang impair est supérieur à celui du passage de l'ion de rang impair à l'ion de rang pair. La vérification de la deuxième relation (A.I.7) qui établit l'existence des alternances se traiterait de la même manière.

APPENDICE II

A.II.1. Niveaux d'énergie des agglomérats $AlCu_n$

Compte tenu des hypothèses du chapitre III.3., nous représentons le groupement de 2 atomes Cu-Al par un triangle équilatéral, l'atome Al étant "équivalent" à 2 atomes et 3 électrons. Une molécule linéaire $AlCu_n$ est donc assimilée à une chaîne linéaire de n atomes terminée par un triangle équilatéral (figure A.II-1-a). Elle a en tout N = n+2 atomes et n+3 électrons.

La matrice de Hückel d'ordre N d'un tel groupement conduit à l'équation séculaire suivante :

$$D_N = 0 = \begin{vmatrix} -\lambda & \beta & 0 & & & & & \\ \beta & -\lambda & \beta & & & 0 & & \\ 0 & \beta & -\lambda & & & & & \\ & & & -\lambda & \beta & 0 & 0 \\ & & & \beta & -\lambda & \beta & \beta \\ & 0 & & 0 & \beta & -\lambda & \beta \\ & & & 0 & \beta & \beta & -\lambda \end{vmatrix}$$

dont les N racines sont les niveaux d'énergie cherchés. Par développement suivant la 1ère ligne, on obtient :

$$D_N = -\lambda D_{N-1} - \beta^2 D_{N-2} \qquad N \geq 4$$

en fonction des déterminants séculaires d'ordres N-1 et N-2 :

$$D_3 = -\lambda^3 + 3\lambda\beta^2 + 2\beta^3 \quad \text{et} \quad D_2 = \lambda^2 - \beta^2 .$$

En posant $\lambda = 2\beta a$, avec $a = \begin{cases} \cos\theta \text{ si } |a| \leq 1 \\ \cosh\theta \text{ si } a > 1 \\ -\cosh\theta \text{ si } a < -1 \end{cases}$

on arrive respectivement à :

(A.II.1) $\sin(N+1)\theta - \sin(N-1)\theta - \sin(N-3)\theta - 2\sin(N-2)\theta = 0$

(A.II.2) $\sinh(N+1)\theta - \sinh(N-1)\theta - \sinh(N-3)\theta - 2\sinh(N-2)\theta = 0$

(A.II.3) $\sinh(N+1)\theta - \sinh(N-1)\theta - \sinh(N-3)\theta + 2\sinh(N-2)\theta = 0$

(A.II.1) donne :

soit $2\cos\theta + 1 = 0$ pour tout N, ou $\lambda = -\beta$ (1 racine)

soit $\tan(N-1)\theta = 2\sin\theta$ avec $\sin\theta \neq 0$, qui se résoud graphiquement et a N-2 racines.

(A.II.2) conduit à : $\tanh(N-1)\theta = 2\sinh\theta$ avec $\sinh\theta \neq 0$ qui donne deux racines de signes opposés, mais une seule valeur de l'énergie puisque cosh θ est une fonction paire (1 racine).

(A.II.3) donne $\tanh(N-1)\theta = -2\sinh\theta$ avec $\sinh\theta \neq 0$ qui n'a pas de racine

Limite pour N grand (N ∿ 20 par exemple)

- i. $a > 1$ $\quad \lambda_\ell \sim 2{,}24\ \beta$
- ii. $|a| \leq 1$ Racine $\lambda = -\beta$

Autres racines : on assimile les branches de $y = \tan(N-1)\theta$ à des droites perpendiculaires à l'axe des θ en $\theta = k\pi/(N-1)$, $k = 1,2,\ldots,N-2$ (zéros de y). D'où $\lambda \simeq 2\beta\cos[k\pi/(N-1)]$. Cette expression de forme sinusoïdale est la même que celle que l'on obtient pour une chaîne homonucléaire de N-2 atomes. Ceci permet de vérifier analytiquement que l'on peut observer, comme pour les chaînes linéaires homonucléaires, des effets d'alternances.

A.II.2. Agglomérats $CuAlCu_{n-1}$, Cu_2AlCu_{n-2} et Cu_3AlCu_{n-3}

Ils comportent encore un seul atome d'aluminium, mais celui ci occupe diverses positions dans la chaîne linéaire. Ces groupements sont schématisés figure A.II.1, b,c,d. Nous avons déterminé leurs niveaux d'énergie par diagonalisation des matrices de Hücke correspondantes sur IBM 370/165.

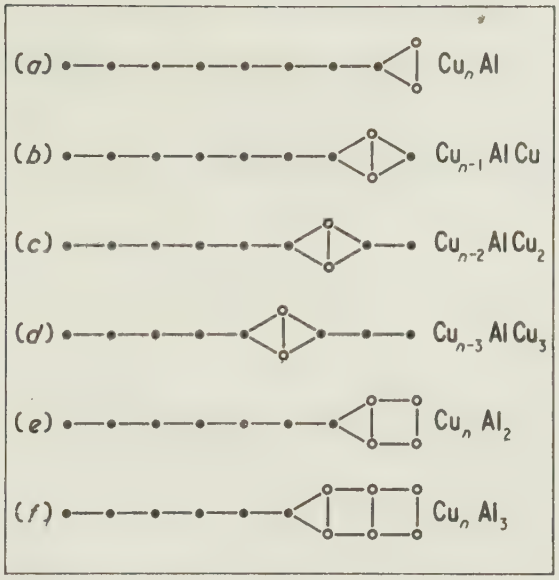


Figure A-II-1 : Formes étudiées des amas Al_pCu_n.

Cercle plein = atome de Cu; 2 cercles équivalent à 1 atome Al.

a, b, c, d : $AlCu_n$ avec diverses positions de l'atome Al le long de la chaîne Cu_n.

e : Al_2Cu_n (les 2 atomes Al sont groupés à une extrémité de la chaîne Cu_n.

f : Al_3Cu_n (les 3 atomes Al sont regroupés à une extrémité de la chaîne Cu_n.

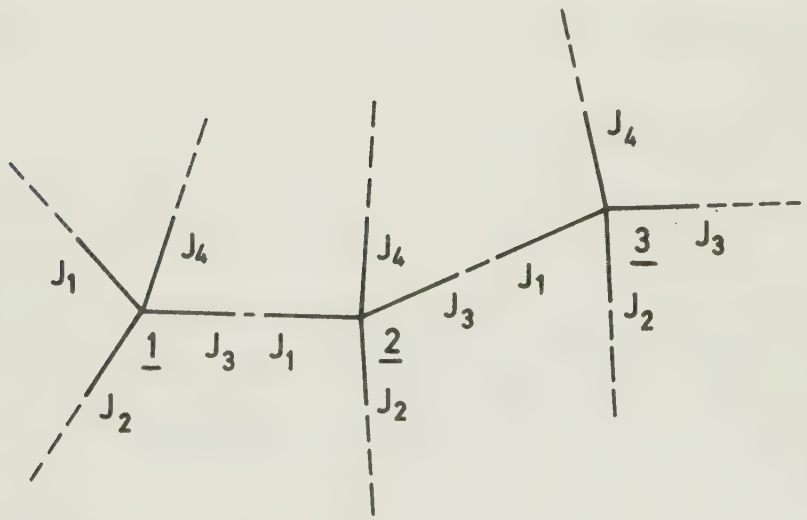


Figure A-III-1 : Chaîne de 3 atomes en hybridation sp^3 (éléments IV-B).

J_1, J_2, J_3 et J_4 repèrent sur chaque site les 4 orbitales hybrides.

A.II.3. Agglomérats Al_2Cu_n (figure A-II-1e)

Ils ont N = n+4 atomes et n+6 électrons. Equation séculaire d'ordre N :

$$D_N = 0 = \begin{vmatrix} -\lambda & \beta & 0 & & & & & & \\ \beta & -\lambda & \beta & & & 0 & & & \\ 0 & \beta & -\lambda & & & & & & \\ & & & -\lambda & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & \beta & -\lambda & \beta & 0 & 0 & \beta \\ & & & 0 & \beta & -\lambda & \beta & 0 & \beta \\ & 0 & & 0 & 0 & \beta & -\lambda & \beta & 0 \\ & & & 0 & 0 & 0 & \beta & -\lambda & \beta \\ & & & 0 & \beta & \beta & 0 & \lambda & -\lambda \end{vmatrix} = -\lambda D_{N-1} - \beta^2 D_{N-2} \quad (N \geq 6)$$

avec $D_5 = -\lambda^5 + 6\lambda^3\beta^2 + 2\lambda^2\beta^3 - 4\lambda\beta^4$ et $D_4 = \lambda^4 - 4\lambda^2\beta^2$.

Le niveau d'énergie $\lambda = 0$ existe pour tout N (1 racine). On obtient en outre l'équation transcendante suivante pour $|a| \leq 1$:

(A.II.4) $$\sin N\theta - 3\sin(N-2)\theta - \sin(N-6)\theta - 2\sin(N-3)\theta - 2\sin(N-5)\theta - \sin(N-4)\theta = 0$$

et une relation analogue en sinus hyperbolique pour $a > 1$.
(A.II.4) donne :

soit $\cos\theta + 1 = 0$ ou $\lambda = -2\beta$ pour tout N (1 racine),

soit $\tan(N-3)\theta = (2\cos\theta - 1)\tan\theta$ avec $\sin\theta \neq 0$ (N-3 racines)

Si $a > 1$, on a :

$\tanh(N-3)\theta = (2\cosh\theta - 1)\tanh\theta$ avec $\sinh\theta \neq 0$ qui donne une racine de valeur limite pour N grand $\lambda_\ell = 2{,}582\ \beta$.

Pour $a < -1$, il n'y a pas de racine.

A.II.4. Agglomérats Al_3Cu_n

Ils sont représentés par des groupes de N = n+6 atomes comportant n+9 électrons (figure A-II-1f). Equation séculaire d'ordre N :

$$D_N = 0 = \begin{vmatrix} -\lambda & \beta & 0 & & & & & & \\ \beta & -\lambda & \beta & & & 0 & & & \\ 0 & \beta & -\lambda & & & & & & \\ & & & -\lambda & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & \beta & -\lambda & \beta & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 0 & \beta & -\lambda & \beta & 0 & \beta & 0 & 0 \\ & & & 0 & \beta & \beta & -\lambda & \beta & 0 & 0 & 0 \\ & & & 0 & 0 & 0 & \beta & -\lambda & \beta & 0 & \beta \\ & & & 0 & 0 & \beta & 0 & \beta & -\lambda & \beta & 0 \\ & & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & -\lambda & \beta \\ & & & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & 0 & \beta & -\lambda \end{vmatrix} \qquad N \geq 8$$

avec $D_7 = -\lambda(\lambda+\beta)(\lambda^2 + 2\lambda\beta - \beta^2)(\lambda^3 - 3\lambda^2\beta - \lambda\beta^2 + 5\beta^3)$

$D_6 = (\lambda+\beta)(\lambda^2 + 2\lambda\beta - \beta^2)(\lambda-\beta)(\lambda^2 - 2\lambda\beta - \beta^2)$

Il y a donc trois racines communes à toutes les molécules de cette sorte : $\lambda = -\beta$ et $\lambda = \beta(-1\pm\sqrt{2})$. Les N-3 autres niveaux d'énergie sont les racines de :

(A.II.5) $\sin(N-2)\theta + 3\sin(N-3)\theta + 2\sin(N-4)\theta - \sin(N-8)\theta + \sin(N-5)\theta - \sin(N-7)\theta = 0$

et de l'équation correspondante en sinus hyperboliques.

(A.II.5) conduit à :

$$\tan(N-5)\theta = -\frac{4 \sin 2\theta \, (\cos\theta + 1)}{(\cos\theta + 1)^2 + 3\cos^2\theta - 2}$$

qui a N-4 racines de valeur absolue inférieure à 1.
Pour a > 1, une équation similaire en $\tanh(N-5)\theta$ donne une racine dont la limite pour N grand est $\lambda_\ell \simeq 2{,}735\ \beta$.

Remarque

Puisque β est négatif, nous voyons que dans tous les cas, le niveau d'énergie situé le plus bas, pour ces divers types de molécules, a une valeur absolue supérieure à 2 (λ_ℓ = 2,24 β, 2,582 β ou 2,735 β) ; c'est donc un niveau très profond et très stable qui stabilise l'agrégat.

A.II.5. Agglomérats Al_p^+

On les représente par deux chaînes linéaires accolées. Les niveaux d'énergie des agrégats à 2 dimensions sont donnés dans le modèle de Hückel par :

$$-\lambda = 2\beta(\cos\theta + \cos\phi), \quad \theta = j\pi/(N+1) \quad 1 \leq j \leq N$$
$$\phi = k\pi/(N'+1), \quad 1 \leq k \leq N'$$

Dans le cas présent, N' = 2, d'où :

$$-\lambda = 2\beta\left[\cos\frac{j\pi}{p+1} + \cos\frac{k\pi}{3}\right] \text{ avec } 1 \leq j \leq p \text{ et } k = 1,2$$

Ces niveaux contiennent 3p électrons.

APPENDICE III

EXISTENCE D'UN NIVEAU DE TYPE p DE DEGENERESCENCE $g_p = N_c - n'$ A L'ENERGIE $E_m - \Delta_\sigma = E_p$

Nous allons faire ici la démonstration de l'existence de ce niveau pour une hybridation sp^3, mais elle s'étendrait sans difficulté à sp^2.

Nous allons déterminer le degré de dégénérescence g_p de la valeur propre apparaissant à l'énergie $E_m - \Delta_\sigma$ en cherchant le nombre de jeux de coefficients a_{iJ} qui satisfont à l'équation de Schrödinger :

$$H|\Psi\rangle = (E_m - \Delta_\sigma)|\Psi\rangle \qquad \text{(A.III.1)}$$

Pour cela projetons (A.III.1) sur tous les types d'orbitales. Prenons d'abord un atome à une seule liaison engagée (par exemple l'atome 1 figure A.III.1) ; on obtient :

$$\begin{aligned}
\Delta_\sigma(a_{1J_2} + a_{1J_3} + a_{1J_4}) &= -\Delta_\sigma\, a_{1J_1} \\
\Delta_\sigma(a_{1J_1} + a_{1J_3} + a_{1J_4}) &= -\Delta_\sigma\, a_{1J_2} \\
\Delta_\sigma(a_{1J_1} + a_{1J_2} + a_{1J_3}) &= -\Delta_\sigma\, a_{1J_4} \\
\Delta_\sigma(a_{1J_1} + a_{1J_2} + a_{1J_4}) + \beta_\sigma\, a_{2J_1} &= -\Delta_\sigma\, a_{1J_3}
\end{aligned} \qquad \text{(A.III.2)}$$

Pour un atome à 2 liaisons (atome 2), on a :

$$\begin{aligned}
\Delta_\sigma(a_{2J_1} + a_{2J_2} + a_{2J_3}) &= -\Delta_\sigma\, a_{2J_4} \\
\Delta_\sigma(a_{2J_1} + a_{2J_3} + a_{2J_4}) &= -\Delta_\sigma\, a_{2J_2} \\
\Delta_\sigma(a_{2J_2} + a_{2J_3} + a_{2J_4}) + \beta_\sigma\, a_{1J_3} &= -\Delta_\sigma\, a_{2J_1} \\
\Delta_\sigma(a_{2J_1} + a_{2J_2} + a_{2J_4}) + \beta_\sigma\, a_{3J_1} &= -\Delta_\sigma\, a_{2J_3}
\end{aligned} \qquad \text{(A.III.3)}$$

Les trois premières équations de (A.III.2) sont vérifiées si $\sum_J a_{1J} = 0$, la quatrième si $\sum_J a_{1J} = 0$ et $a_{2J_1} = 0$. De même, les relations (A.III.3) sont vérifiées si

$$\sum_J a_{2J} = 0, \quad a_{1J_3} = 0, \quad a_{3J_1} = 0 .$$

On voit que les conditions à remplir sont, quel que soit i

$$\sum_J a_{1J} = 0 \quad \text{et} \quad a_{i_\ell J_\ell} = 0$$

où $|i_\ell J_\ell>$ est une liaison saturée.

Considérons par exemple l'atome 2 (figure A.III-1). On peu construire une solution propre de l'hamiltonien (IV.2) en supposant tous les a_{iJ} nuls sauf les a_{2J} et en imposant à ces derniers de satisfaire à :

(A.III.4) $$\sum_J a_{2J} = 0, \quad a_{2J_1} = 0, \quad a_{2J_3} = 0$$

Cette solution propre aura pour valeur propre $E_m - \Delta_\sigma$; d'autre par elle sera (avec la condition de normalisation) déterminée de manière unique.

On voit de même que pour l'atome 1 de bout de chaîne, en supposant tous les a_{iJ} avec $i \neq 1$ nuls et en cherchant les conditions sur les a_{1J} qui permettent d'obtenir la valeur propre $E_m - \Delta_\sigma$ on arrive, compte tenu de la condition de normalisation, à trois conditions pour 4 inconnues, donc deux solutions indépendantes. A contraire, pour un atome ayant 3 ou 4 liaisons saturées, on obtient la solution triviale $a_{iJ} = 0$ quels que soient i et J (la condition de normalisation est automatiquement vérifiée), et par sui aucune contribution ($g_p = 0$) à la racine $E_m - \Delta_\sigma$.

Au total, le nombre g_p de racines à $E_m - \Delta_\sigma$ pourra s'écrire $g_p = N_c - n' = N_c - n + s_a$ où N_c est le nombre de liaisons non saturées dans l'agrégat, et $n' = n - s_a$ (s_a, nombre d'atomes ayant leurs 4 liaisons saturées) est le nombre d'atomes de l'amas ayant au moins une liaison coupée.

On peut résumer les différents cas possibles en sp^3 dans le tableau suivant établi pour un seul atome :

liaisons de l'atome	n_c	n	s_a	g_p (atome) $= n_c - n + s_a$
1	3	1	0	2
2	2	1	0	1
3	1	1	0	0
4	0	1	1	0

o o
o

B I B L I O G R A P H I E

Chapitre I

1) CASTAING R., HENNEQUIN J.-F., HENRY L., SLODZIAN G., dans Focusing of Charged Particles, éd. SEPTIER A., vol 2 , 1967, Academic Press, New-York, pp 265.
2) SLODZIAN G., Thèse, 1963, Orsay; Ann. de Physique, 9, 1964, 591.
3) CORNU A., MASSOT R., TERRIER J., Atlas de Raies - Analyse par Spectrométrie de Masses à Etincelles, CEA-CENG, 1964, P.U.F.
4) BLAISE G., Thèse, 1972, Orsay.
5) LAURENT R., Thèse de 3ème Cycle, 1973, Orsay.
6) JURELA Z., PEROVIC B., Canad. J. Phys., 46, 1968, 773-8.
7) HERZOG R.F.K., POSCHENRIEDER W.P., SATKIEWICZ F.G., Proc. Intern. Conf. Ion Sputtering and Related Phenomena, 1972, Garching (Munich), Allemagne, 173-9.
8) STAUDENMAIER G., Rad. Effects, 13, 1972, 87-91; Rad. Effects, 18, 1973, 181-4.
9) KÖNNEN G.P., Tip A., DE VRIES A.E., Rad. Effects, 21, 1974, 269-74; KÖNNEN G.P., Thèse, 1974, Amsterdam.
10) BERNHEIM M., Thèse, 1973, Orsay; Rad. Effects, 21, 1973, 231-4.
11) AHEARN A.J., Trace Analysis by Mass Spectrometry, 1972, Academic Press, New-York.
12) BOURGUILLOT R., CORNU A., MASSOT R., PELLET J., Rapport CENG/DPC/IS/SSM 63-235 JG, 1964, Grenoble.
13) CHUPAKHIN M.S., GLAVIN G.G., FISTUL' V.I., dans Chemical Bonds in Semi-Conductors and Solids, éd. SIROTA N.N., Académicien, 1967, 103-6.
14) HINTENBERGER H., FRANZEN J., SCHUY K.D., Z. Naturforsch., 18a, 1963, 1236-7.
15) HODGSON F.N., DESJARDINS M., BAUN W., Proc. 11th Ann. Conf. Mass Spectrometry and Allied Topics, 1965, 444.

16) HONIG R.E., J. Chem. Phys., 22, 1954, 126-31; 1610-11.
17) CHUPKA W.A., INGHRAM M.G., J. Chem. Phys., 21, 1953, 1313.
18) DROWART J., BURNS R.P., DE MARIA G., INGHRAM M.G., J. Chem. Phys., 31 n°4, 1959, 1131-2.
19) FOSTER P.J., LECKENBY R.E., ROBBINS E.J., J. Phys. B, Proc. Phys. Soc.(Serie 2), 2 n°4, 1969, 478-83.
20) KUBO R.,J. Phys. Soc. Jap., 17, 1962, 975-86.
21) DENTON R., MÜHLSCHLEGEL B., SCALAPINO D.J., Phys. Rev., B7, 1973, 3589.
22) TAUPIN C. (Mme), J. Phys. Chem. Solids, 28, 1967, 41-8.
23) CHARVOLIN J., FROIDEVAUX C., TAUPIN C. (Mme), WINTER J.M., Solids State Communic., 4, 1966, 357-9.
24) BOREL J.-P., BOREL-NARBEL C., MONOT R., Helv. Phys. Acta, 47, 1974, 537-44.
25) MEIER F., WYDER P., Phys. Rev. Letters, 30, 1973, 181-4.
26) MESSIAH A., Mécanique Quantique, tome II, 1960, Dunod, Paris, chap. 18, p 669.
27) LEFEVRE-BRION H. (Mme), Cours de Physique Moléculaire, DEA, Orsay.
28) POPLE J.A., BEVERIDGE D.L., Approximate Molecular Orbital Theory, 1970, Mc Graw Hill, New-York.
29) SALEM L., The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems, 1966, Benjamin, New-York.
30) PULLMAN B., PULLMAN A., Les Théories électroniques de la Chimie Organique, 1952, Masson et Cie, pp 176.
31) FRIEDEL J., Cours du DEA de Physique des Solides, 1970,Orsay.
32) ROOTHAAN C.C.J., Rev. Mod. Phys., 23 n°2, 1951, 69-89.
33) ITOH H., J. Phys. F, 4, 1974, 1930-6.
34) BAGUS P. et coll., voir GREEN S. et coll., Phys. Rev., A5, 1972, 1614-8.
35) HUBBARD J., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A276, 1963, 238; A277, 1964, 237.
36) HORTIG G., MÜLLER M., Z. Physik, 221, 1969, 119-21.
37) MAHONEY J.F., YAHIKU A.Y., DALEY H.L., MOORE R.D., PEREL J., J. Appl. Phys., 40, 1969, 5101-6.
38) HARRISON D.E. (Jr.), U.S. Naval Postgraduate School, Monterey, Ca 93291, USA; communication privée.
39) JACKSON D.P., Atomic Research of Canada Ltd., Chalk River, Ontario, Canada; communication privée.

40) JOYES P., J. Phys. B, 4, 1971, L15-L18.
41) BAUDON J., J. Phys. B, 6, 1973, 850-61.
42) FARMERY B.W., THOMPSON M.W., Phil. Mag., 18, 1968, 415-24; voir aussi dans la réf. I-40 ci-dessus.
43) WOODYARD J.R., COOPER C.B., J. Appl. Phys., 35 n°4, 1964, 1107-17.
44) OECHSNER H., GERHARD W., Surf. Sci., 44, 1974, 480-8.
45) JOYES P., LELEYTER M., J. Phys. B, 6, 1973, 150-4.
46) BAETZOLD R.C., J. Chem. Phys., 55 n°9, 1971, 4363-70.
47) LELEYTER M., JOYES P., J. de Physique, 36 n°5, 1975, 343-55.
48) EVANS C.A. (Jr.), HENDRICKS C.D., Rev. Sci. Instrum., 43 n°10, 1972, 1527-30.

Chapitre II

1) JOYES P., J. Phys. Chem. Solids, 32, 1971, 1269-75.
2) WOODYARD J.R., XV Ann. Conf. Mass Spectrometry, 1967, Denver, p 264, cité par PEROVIC B., The Internat. School on Mass Spectrom., 1969, Ljubljana, Yougoslavie.
3) FRANZEN J., HINTENBERGER H., Z. Naturforsch., 16a, 1961, 535-9.
4) HORTIG G., MÜLLER M., Z. Physik, 221, 1969, 119-21.
5) KROHN V.E., J. Appl. Phys., 33 n°2, 1962, 3523-5.
6) LAURENT R., Proc. Intern. Conf. Ion Sputtering and Related Phenomena, 1972, Garching (Munich) Allemagne, 153-6; publié dans Rad. Effects.
7) BERNHEIM M., Rad. Effects, 18, 1973, 231-4.
8) VAN DEUREN A., REUSS J., Int. J. Mass Spect., 11, 1973, 483-9.
9) BUCHHEIT K., HENKES W., Z. angew. Physik, 24, 1968, 191-6.
10) CLAMPITT R., 10th Intern. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, 13-18 Sept. 1971, Oxford, G.B., p 231.
11) CLAMPITT R., JEFFERIES D.K., Nature, 226, 1970, 141-2.
12) TANTSYREV G.D., NIKOLAEV E.N., JETP Letters, 13 n°9, 1971, 337.
13) MAHONEY J.F. et coll., J. Appl. Phys., 40, 1969, 5101-6.(réf.I-37)
14) BOURGUILLOT R. et coll., voir réf. I-12 .
15) FOSTER P.J., LECKENBY R.E., ROBBINS E.J., J. Phys. B Proc. Phys. Soc. (Ser. 2), 2 n°4, 1969, 478-83.
16) EWING C.T., STONE J.P., SPANN J.R., MILLER R.R., J. Phys. Chem., 71 n°3, 1967, 473-7.

17) GRAY H.B., Electrons and Chemical Bonding, 1964, W.A. Benjamin, New-York, p 58.
18) GRAY H.B., loc. cit. réf. II-17 ci-dessus, p 32.
19) ASLUND N., BARROW R.F., RICHARDS W.G., TRAVIS D.N., Ark. Fys., 30, 1965, 171-85.
20) HARE C.R., SLEIGHT T.P., COOPER W., CLARKE G.A., Inorg. Chem., 7 n°4, 1968, 669-73.
21) MESSMER R., Invited Paper presented at the Battelle Colloquium on "The Physical Basis of Heterogeneous Catalysis", 2-6 Sept. 1974, Gstaad, Suisse; à paraître dans les "Proceedings" de la conférence, Plenum Press, 1975.
22) JOHNSON K.H., NORMAN J.G. (Jr.), CONNOLLY J.W.D., dans Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids, édité par HERMAN F., Mc LEAN A.D., NESBET R.K., 1973, Plenum Press, New-York, pp 161.
23) ITOH H., J. Phys. F, 4, 1974, 1930-6.
24) BAETZOLD R.C., MACK R.E., J. Chem. Phys., 62 n°4, 1975, 1513-20.
25) FRIEDEL J., cours DEA Physique des Solides, 1970, Orsay.
26) JULG A., BOURG M., Surf. Sci., 34, 1972, 705-16.
27) POSHUSTA R.D., MATSEN F.A., J. Chem. Phys., 47, 1967, 4795; POSHUSTA R.D., HAUGEN J.A., ZETIK D.F., J. Chem. Phys., 51, 1969, 3343-51; POSHUSTA R.D., ZETIK D.F., J. Chem. Phys., 58, 1973, 118-25.
28) SALEM L., The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems, 1966, Benjamin, New-York.
29) FROST A.A., MUSULIN B., J. Chem. Phys., 21, 1953, 572-3.
30) OECHSNER H., GERHARD W., Surf. Sci., 44, 1974, 480-8.
31) BAETZOLD R.C., J. Chem. Phys., 55, 1971, 4363-70.
32) BAETZOLD R.C., J. Chem. Phys., 55, 1971, 4355-63.
33) TRAUTWEILER F., Photogr. Sci. Engng., 12, 1968, 138-42.
34) EACHUS R.S., SYMONS M.C.R., J. Chem. Soc. A, 1970, 1329, cité par BAETZOLD R.C., dans Comments on Solid State Physics, vol. IV n°2, 1972,(Comments on Modern Physics, B), 62-8.
35) NORRIS C., MEYERS H.P., J. Phys. F, 1, 1971, 62.
36) EASTMAN D.E. , GROBMAN W.D., Phys. Rev. Lett., 30, 1973, 177.
37) HOTOP H., BENNETT R.A., LINEBERGER W.C., J. Chem. Phys., 58 n°6, 1973, 2373.
38) KANT A., Mc CAFFREY F., Proceed. Intern. Conf. Mass Spectr., 31 août-4 sept. 1970, Bruxelles.

39) GRAY H.B., loc. cit., réf. II-17 ci-dessus, p 35.
40) POPLE J.A., BEVERIDGE D.L., Approximate Molecular Orbital Theory, 1970, Mc Graw Hill, New-York.
41) COULSON C.A., Valence, 1961, 2nd edition, Oxford University Press.
42) SICHEL J.M., WHITEHEAD M.A., Theor. Chim. Acta (Berlin), 11, 1968, 220-38.
43) JOHNSON K.H., MESSMER R.P., J. Vac. Sci. Technol., 11, 1974, 236-42.
44) STOLL H., PREUSS H., Phys. Stat. Sol. b, 53, 1973, 519-25.
45) KITTEL C., Introduction à la Physique de l'état solide, 1970, 2ème édit., Dunod, Paris, p 208.
46) BAETZOLD R.C., J. Catalysis, 29 n°1, 1973, 129-37.
47) American Institute of Physics Handbook, 2nd edition, 1963, Mc Graw Hill, New-York, p 9-147 à 9-152.
48) FAULKNER J.E., J. Chem. Phys., 27 n°2, 1957, 369-73.
49) CLEMENTI E., International Machines Corporation, San Jose Research Laboratory, San Jose, California, USA; calcul non publié.
50) DAS G., J. Chem. Phys., 46 n°5, 1967, 1568-78.
51) JOYES P., LELEYTER M., J. Phys. B, 6, 1973, 150-4.
52) WAHL A.C., Programme "BISON", CECAM, Orsay.
53) NESBET R.K., Phys. Rev., 135, 1964, A640-5.
54) BAGUS P.S. et coll., voir GREEN S. et coll., Phys. Rev., A5, 1972, 1614-18.
55) LEFEVRE-BRION H. (Mme), Cours de Physique Moléculaire, Orsay.
56) VERHAEGEN G., J. Chem. Phys., 49 n°10, 1968, 4696-4705.
57) CABAUD B., Thèse, 1972, Université Claude Bernard, Lyon.
58) SLATER J.C., Phys. Rev., 98 n°5, 1955, 1039-45.
59) BLAISE G., Thèse, 1972, Orsay.
60) MESSIAH A., Mécanique Quantique, tome II, 1960, Dunod, Paris, chap. 18.
61) DROWART J., HONIG R.E., J. Chem. Phys., 25, 1956, 581-2.

Chapitre III

1) Références (11) et (12) de l'article de EWING R.H. et MELLOR A.M., J. Chem. Phys., 53, 1970, 2983-4. Voir aussi réf.III-38, ci-dessous.

2) BRETT A.C., BALFOUR W.J., J. Chem. Phys., 54, 1971, 3240-1; MELLOR A.M., J. Chem. Phys., 54, 1971, 3241-2.
3) DENNEBOUY R., Physique des Solides, Orsay; communication privée.
4) HAVETTE A. (Mme), Sciences de la Terre, Orsay; communication privée.
5) BLAISE G., SLODZIAN G., C.R. Acad/ Sci. Paris, 266B, juin 1968, 1525-8.
6) OECHSNER H., GERHARD W., Surf. Sci., 44, 1974, 480-8.
7) STEFANI R., CENG, Grenoble; communication privée 1972.
8) FRANZEN J., HINTENBERGER H., Z. Naturforsch., 16a, 1961, 535-9.
9) LUCK J., MÖLLER P., SZACKI W., Int. J. Mass Spectr., 13, 1974, 25-34.
10) WERNER H.A., Developments in Applied Spectroscopy, vol. 7A, (Investigation of Solids by Means of an Ion-Bombardment Mass Spectrometer), 1969, Plenum Press, p 239.
11) a- HERZOG R.F.K., POSCHENRIEDER W.P., SATKIEWICZ F.G., Proc. Intern. Conf. Ion Sputtering and Related Phenomena, 1972, Garching (Munich) Allemagne, 173-9.
b- HERZOG R.F.K., POSCHENRIEDER W.P., SATKIEWICZ F.G., NASA Report CR683, 1967.
12) BOURGUILLOT R., CORNU A., MASSOT R., PELLET J., Rapport GAMS, 1964, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble,(réf.I-12).
13) COOK H.D., Proc. 12th Ann. Conf. Mass Spectrom. and Allied Topics, 1966, 133-7.
14) HERNANDEZ R., LANUSSE P., SLODZIAN G., VIDAL G., La Recherche Aérospatiale, 6, 1972, 313-24.
15) COLBY B.N., EVANS C.A. (Jr.), Analytical Chemistry, 45, 1973, 1884-9.
16) KROHN V.E., J. Appl. Phys., 33 n°2, 1962, 3523-5.
17) Cr_5Al_8 : composé préparé par M. PICHOIR , ONERA, Châtillon /s B.
18) LELEYTER M., JOYES P., J. Phys. B, 7 n°4, 1974, 516-28.
19) BERNHEIM M., voir réf. II-7 ci-dessus.
20) LAURENT R., voir réf. II-6 ci-dessus.
21) JOYES P., J. Phys. Chem. Solids, 32, 1971, 1269-75.
22) KITTEL C., loc. cit. réf. II-45 ci-dessus, p 78.
23) SLATER J.C., Phys. Rev. 98 n°4, 1955, 1039-45.
24) CADE P.E., HUO W.M., J. Chem. Phys., 47, 1967, 649-72.
25) POPLE J.A., BEVERIDGE D.L., loc. cit. réf. II-40 ci-dessus.
26) BAETZOLD R.C., MACK R.E., J. Chem. Phys., 62 n°4, 1975,1513-20.

27) EASTERFIELD J., LINNETT J.W., Nature, 226, 1970, 142-3.
28) STOLL H., PREUSS H., Phys. Stat. Sol. b, 53, 1972, 519-25.
29) COULSON C.A., Valence, 1961, 2nd ed., Oxford University Press, p 232; p 370.
30) BAETZOLD R.C., Photogr. Sci. Engineering, 17 n°1, 1973, 78-85.
31) FRIEDEL J., LANNOO M., J. de Physique, 34, 1973, 115-21;483-93.
32) WILSON A.H., The Theory of Metals, 1965, Cambridge University Press; MOTT N.F., JONES H., The Theory of the Properties of Metals and Alloys, 1958, Dover Publications, New-York.
33) GRAY H.B., loc. cit. réf. II-17 ci-dessus, p 82, p 84.
34) FAULKNER J.E., J. Chem. Phys., 27 n°2, 1957, 369-73.
35) BLYHOLDER G., Surf. Sci., 42, 1974, 249-60.
36) ITOH H., J. Phys. F, 4, 1974, 1930-6.
37) JOHNSON K.H., MESSMER R.P., J. Vac. Sci. Technol., 11, 1974, 236-42.
38) Mc BRIDE B.J., HEIMEL S., EHLERS J.G., GORDON S., NASA, 1963, Report NASA-SP3001.
39) RANSIL B.J., Université de Chicago, USA; calcul non publié.
40) LELEYTER M., JOYES P., J. de Physique (Lettres), 35, 1974, L85-L88.
41) VERHAEGEN G., réf. II-56 ci-dessus.
42) BAGUS P.S. et coll., réf. II-54 ci-dessus.
43) CLEMENTI E., RAIMONDI D.L., J. Chem. Phys., 38 n°11, 1963, 2686-9.
44) CLEMENTI E., Tables of Atomic Functions, Supplement to IBM J. Research Dev., 9, 1965, 2.
45) LEFEVRE-BRION H. (Mme), loc. cit. réf. II-55 ci-dessus.
46) GRAY H.B., loc. cit. réf. II-17 ci-dessus, p 34.
47) HERZBERG G., Molecular Spectra and Molecular Structure, vol.I: Spectra of Diatomic Molecules, 1950, D. Van Nostrand Company, Princeton, New-Jersey, p 444.
48) HERZBERG G., loc. cit. réf. III-47 ci-dessus, p 321.
49) SLATER J.C., Quantum Theory of Atomic Structure, 1960, Mc Graw Hill, New-York, p 84.
50) HERZBERG G., loc. cit. réf. III-47 ci-dessus, p 101.
51) HERZBERG G., " " " " " " , p 99.
52) CHUPKA W.A., BERKOWITZ J., GIESE C.F., INGHRAM M.G., J. Phys. Chem., 62, 1958, 611-4;
GINTER D.S., GINTER M.L., INNES K.K., Astroph. Journ., 139,

1964, 365-78.
ZEEMAN P.B., Canad. J. Phys., 32, 1954, 9-15.
GAYDON , Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, 1968, Chapman and Hall Ltd., London.
53) FELDMANN D., Z. Naturforsch., 25a, 1970, 621-6.
LINEBERGER W.C., PATTERSON T.A., Chem. Phys. Lett., 13, 1972, 40-4.

Chapitre IV

1) HONIG R.E., Advances in Mass Spectrometry, 2, 1962, 25-37.
2) SATKIEWICZ F.G., GCA Technology Division, Bedford, Massach., USA; communication privée.
3) PALMER H.B., SHELEF M., Chemistry and Physics of Carbon, vol. IV, 1968, Marcel Dekker Inc., New-York, pp 85.
4) HONIG R.E., J. Chem. Phys., 22 n°1, 1954, 126-31.
5) CHUPKA W.A., INGHRAM M.G., J. Chem. Phys., 21, 1953, 1313.
6) DROWART J., BURNS R.P., DE MARIA G., INGHRAM M.G., J. Chem. Phys., 31 n°4, 1959, 1131.
7) BERKOWITZ J., CHUPKA W.A., J. Chem. Phys., 40 n°9, 1964, 2735.
8) HINTENBERGER H., FRANZEN J., SCHUY K.D., Z. Naturforsch., 18a, 1963, 1236-7.
9) HODGSON F.N., DESJARDINS M., BAUN W., Proc. 11th Annual Conf. Mass Spectrometry and Allied Topics, 1965, 444.
10) HERZOG R.F.K., POSCHENRIEDER W.P., SATKIEWICZ F.G., réf.III-11.
11) BOURGUILLOT R. et coll., voir réf. I-12.
12) CHUPAKHIN M.S., GLAVIN G.G., FISTUL' V.I., réf. I-13.
13) HONIG R.E., J. Chem. Phys., 22 n°9, 1954, 1610-11.
14) HONIG R.E., " " " , 22 n°9, 1954, 1610.
15) ZANDBERG É.Ya., PALEEV V.I., Sov. Phys. Tech. Phys., 17, 1972, 671-2.
16) LELEYTER M., JOYES P., J. de Physique, 36, 1975, 343-55.
17) CLEMENTI E., Mc LEAN A.D., J. Chem. Phys., 36 n°1, 1962, 45-7.
18) CLEMENTI E., J. Am. Chem. Soc., 83, 1961, 4501-5.
19) HERZBERG G., Molecular Spectra and Molecular Structure, tome III : Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules, 1966, D. Van Nostrand C°,N.Y., p 591.
20) POPLE J.A., BEVERIDGE D.L., loc. cit. réf. I-28, p 89.

21) VERHAEGEN G., J. Chem. Phys., 49, 1968, 4696-4705.
22) THORPE M.F., WEAIRE D., Phys. Rev., B4, 1971, 3518.
23) FRIEDEL J., LANNOO M., J. de Physique, 34, 1973, 115-21;483-93.
24) SLATER J.C., Phys. Rev., 98, 1955, 1039-45.
25) KITTEL C., loc. cit., réf. II-45, p 302.
26) PITZER K.S., CLEMENTI E., J. Amer. Chem. Soc., 81, 1958, 4477-85.
27) BORTOLANI V., CALANDRA C., KELLY M.J., J. Phys. C, 6, 1973, L349-53.
28) CABANE B., Thèse, 1972, Orsay; CABANE B., FRIEDEL J., J. de Physique, 32, 1971, 73.
29) REYMOND J.M., Thèse de 3ème Cycle, 1974, Université Claude Bernard, Lyon.
30) JOYES P., calcul non publié, 1975, Orsay.
31) Ionization Potentials, National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 26.
32) FELDMANN D., Z. Naturforsch., 25a, 1970, 621-6.
33) HERZBERG G., loc. cit. réf. III-47, p 513.

Chapitre V

1) JOYES P., LELEYTER M., LEDERER P., HERITIER M., J. de Physique, 36, 1975, 411.
2) NAGAOKA Y., Phys. Rev., 147, 1966, 392.
3) BRINKMAN W.F., RICE T.M., Phys. Rev., 2B, 1970, 1324.
4) LEDERER P., BROUERS F., HERITIER M., J. de Physique, 35, 1974, 171.
5) MISURKIN I.A., OVCHINNIKOV A.A., Sov. Phys. JETP Lett., 4, 1966, 167.
6) JOHANSSON B., BERGGREN K.F., Phys. Rev., 181, 1969, 855.
7) DENTON R., MÜHLSCHLEGEL B., SCALAPINO D.J., Phys. Rev., B7, 1973, 3589.
8) KUBO R., J. Phys. Soc. Jap., 17, 1962, 975-86.
9) BERLIN A.A., VINOGRADOV G.A., OVCHINNIKOV A.A., Int. J. Quantum Chemistry, vol VI, 1972, 263-9.
10) SHIBA H., PINCUS P.A., Phys. Rev., B5 n°5, 1972, 1966-80; SHIBA H., Prog. Theor. Phys., vol 48, n°6 B, 1972, 2171-86.

11) JOYES P., J. Phys. Chem. Solids, 32, 1971, 1269-75.

12) CYROT-LACKMANN F., Thèse, 1968, Orsay.

13) DUCASTELLE F., Suppl. J. de Physique, Colloque n°7, Sept. 1974, Beaune, p C7-79 à C7-90.

14) FRIEDEL J., J. Less Common Metals, 13, 1972, 294.

15) GASPARD J.P., Thèse de 3ème Cycle, 1972, Orsay.

16) HOARE M.R., PAL P., Adv. in Phys., 20, 1971, 161; Nature (Physical Sci.) 236 n°64, 1972, 35-7.

17) DIXMIER J., Suppl. J. de Physique, Colloque n°2, 1975, (Orsay, juin 1974), p C2-65 à C2-68.

18) BURTON J.J., J. Chem. Phys., 52 n°1, 1970, 345; Nature, 229, 1971, 335-6.